



SKRIPSI

**SINTESIS TURUNAN 2-METOKSI-4-(2-PROPEN-1-IL)  
FENOL**

**RIRIS RACHMAYANTI**  
**NRP 1410100072**

**Dosen Pembimbing**  
**Prof. Dr. Mardi Santoso**

**JURUSAN KIMIA**  
**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM**  
**INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER**  
**SURABAYA**  
**2015**



**FINAL PROJECT**

**SYNTHESIS OF 2-METOKSI-4-(2-PROPEN-1-IL)FENOL  
DERIVATIVES**

**RIRIS RACHMAYANTI  
NRP 1410100072**

**SUPERVISOR  
Prof. Dr. Mardi Santoso**

**CHEMISTRY DEPARTEMENT  
FACULTY OF MATHEMATICS AND SCIENCES  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2015**

# **SINTESIS TURUNAN 2-METOKSI-4-(2- PROPEN-1-IL)FENOL**

## **SKRIPSI**

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh  
Gelar Sarjana pada Bidang Studi Kimia,  
Program S-1 Jurusan Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh:

**Riris Rachmayanti**  
**NRP. 1410100072**

**JURUSAN KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN  
ILMU PENGETAHUAN ALAM  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
20145**

**LEMBAR PENGESAHAN**  
**SKRIPSI**  
**SINTESIS TURUNAN 2-METOKSI-4-(2-PROPEN-1-IL)FENOL**

Oleh:

**Riris Rachmayanti**  
**NRP. 1410100072**

Surabaya, 23 Januari 2015

Menyetujui,  
Dosen Pembimbing,

  
**Prof. Dr. Mardi Santoso**  
**NIP. 19650131 198910 1 001**

Mengetahui :  
Ketua Jurusan Kimia,

  
**Hamzah Fansuri, M. Si, Ph. D**  
**NIP. 19691017 199412 1 001**

## SINTESIS TURUNAN 2-METOKSI-4-(2-PROPEN-1-IL)FENOL

**Nama** : Riris Rachmayanti  
**NRP** : 1410100072  
**Jurusan** : Kimia FMIPA-ITS  
**Dosen Pembimbing** : Prof. Dr. Mardi Santoso

### ABSTRAK

Cengkeh (*Syzygium aromaticum* L.) merupakan tanaman asli Indonesia. Distilasi daun cengkeh diperoleh minyak daun cengkeh dengan komponen utama berupa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol. Berbagai upaya telah dilakukan untuk meningkatkan nilai tambah daun cengkeh dengan mengubah 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) menjadi turunannya seperti 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) yang dimanfaatkan sebagai komponen pengharum sabun dan perisa, serta sebagai bioaditif solar. 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) juga merupakan inhibitor korosi baja yang lebih baik dari pada 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**), dan menunjukkan aktifitas anti kanker prostat DU-145 yang lebih baik dari pada 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**). Kajian lebih lanjut menemukan bahwa ester dari 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) juga menunjukkan aktifitas sebagai inhibitor enzim 15-lipoksigenase, dan diketahui bahwa gugus asil yang lebih non polar merupakan inhibitor yang lebih baik. Penelitian yang dilaksanakan berhasil mensintesis tiga homolog 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) (dua diantaranya merupakan senyawa baru). Sintesis dilaksanakan dengan mereaksikan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan asil halida dan 4-dimetilaminopiridina pada suhu kamar. Pemantauan reaksi dilaksanakan dengan kromatografi lapis tipis; sedangkan identifikasi hasil sintesis dilakukan dengan kromatografi gas-spektrometer massa dan spektrometer NMR.

Kata kunci : sintesis, 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol, asilasi

## SYNTHESIS OF 2-METOKSI-4-(2-PROPEN-1-IL)FENOL DERIVATIVES

**Nama** : Riris Rachmayanti  
**NRP** : 1410100072  
**Jurusan** : Kimia FMIPA ITS  
**Dosen Pembimbing** : Prof. Dr. Mardi Santoso

### ABSTRACT

Cloves (*sygizium aromaticum* L.) is a native plant in Indonesia. Distillation of clove obtained clove leaf oil with the main component of 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenol (**1**). Various attempts have been made to increase the added value of clove leaf by changing 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenol (**1**) into derivatives such as 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenyl acetate (**2**) are used as components of fragrance, soap and flavor, as well as solar bioaditif. 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenyl acetate (**2**) is also an inhibitor of steel corrosion better than 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenol (**1**), and show anti-cancer activity of DU-145 prostate better than 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenol (**1**). Further study found that esters of 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenol (**1**) also show activity as inhibitor of the enzyme 15-lipoxygenase, and informed that the non-polar is a better inhibitor. Research conducted successfully synthesis three homologous 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenyl (**2**) (two of them are new compounds). Synthesis implemented by reaction of 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenol (**1**) with acyl halide and 4-dimetilaminopiridina at room temperature. Reaction monitoring conducted by thin layer chromatography; whereas the identification results of the synthesis by gas chromatography-mass spectrometry and NMR spectrometer.

**Keyword** : *synthesis*, 2-methoxy-4-(2-propene-1-yl) phenol (**1**), acylation.



## KATA PENGANTAR

*Alhamdulillahirobbil'alamin.* Puji syukur ke hadirat Allah SWT yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan dengan baik naskah skripsi yang berjudul “**SINTESIS TURUNAN 2-METOKSI-4-(2-PROPEN-1-IL)FENOL**”. Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan, dukungan, doa, serta dorongan semangat. Untuk itu penulis sangat berterima kasih kepada:

1. Prof. Dr. Mardi Santoso selaku dosen pembimbing yang telah memberikan pengarahan dan bimbingan.
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku ketua Jurusan Kimia atas fasilitas yang telah diberikan hingga naskah skripsi ini dapat terselesaikan.
3. Prof. Dr. Taslim Ersam, MS selaku kepala Laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis yang telah memberikan ijin pelaksanaan penelitian.
4. Japan International Cooperation Agency yang telah memberikan dana penelitian.
5. Bapak dan Ibu dosen yang telah mendidik dan menginspirasi penulis selama menempuh studi.
6. Kedua orang tua dan keluarga dekat yang selalu memberi dukungan, doa, serta semangat yang tiada henti.
7. Nandang Sutisna dari Pusat Penelitian Kimia LIPI yang telah membantu dalam analisis menggunakan spektrometer NMR.
8. Dr. Mohammad Holil, M.Si dari PT. Gelora Djaja yang telah membantu dalam analisis menggunakan GCMS.
9. Teman-teman Laboratorium Kimia Bahan Alam dan Sintesis yang telah memberikan semangat, saran, dan bantuannya selama ini.
10. Teman-teman mahasiswa Kimia FMIPA C-28 yang selalu membantu, memberikan semangat, doa dan dukungannya.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah skripsi ini tidak lepas dari kekurangan, oleh karena itu penulis mengharapkan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan lebih lanjut. Semoga naskah skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca.

Surabaya, 10 Feburari 2015

Penulis



## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b>	i
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	iv
<b>ABSTRAK</b>	vi
<b>ABSTRACT</b>	vii
<b>KATA PENGANTAR</b>	viii
<b>DAFTAR ISI</b>	ix
<b>DAFTAR GAMBAR</b>	xi
<b>DAFTAR TABEL</b>	xiii
<b>BAB I. PENDAHULUAN</b>	15
1.1 Latar Belakang	15
1.2 Perumusan Masalah	19
1.3 Tujuan Penelitian	21
<b>BAB II. TINJAUAN PUSTAKA</b>	23
2.1 Cengkeh	23
2.2 Pemisahan dan Pemurnian Hasil Sintesis	25
2.3 Butiril Klorida	27
2.4 Isobutiril Klorida	27
2.5 Heksanoil Klorida	27
2.6 4-Dimetilaminopiridina	27
2.7 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa	27
2.8 Spektrometer NMR	28
<b>BAB III. METODOLOGI</b>	31
3.1 Alat dan Bahan	31
3.1.1 Alat	31
3.1.2 Bahan	31
3.2 Prosedur Kerja	31

3.2.1 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il) fenil isobutanoat (6)	31
3.2.2 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il) fenil butanoat (7)	32
3.2.3 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il) fenil heksanoat (8)	32
<b>BAB IV. PEMBAHASAN</b>	35
4.1 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il) fenil isobutanoat (6)	35
4.2 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il) fenil butanoat (7)	43
4.3 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il) fenil heksanoat (8)	51
<b>BAB V. KESIMPULAN DAN SARAN</b>	61
5.1 Kesimpulan	61
5.2 Saran	61
<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	62
<b>LAMPIRAN</b>	65
<b>BIODATA PENULIS</b>	72

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat ( <b>2</b> )	16
Gambar 1.2	Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil benzoat ( <b>3</b> )	17
Gambar 1.3	Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol ester ( <b>4a-q</b> )	
Gambar 1.4	Analisis retrosintesis target molekul ( <b>6-8</b> )	19
Gambar 2.1	Sintesis 4-allyl-1,2-dimetoksi benzena ( <b>15</b> )	20
Gambar 2.2	Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat ( <b>2</b> )	25
Gambar 4.1	Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>6</b> )	35
Gambar 4.2	Uji kemurnian menggunakan KLT 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat ( <b>6</b> ) hasil sintesis	36
Gambar 4.3	Kromatogram 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>6</b> ) hasil sintesis	37
Gambar 4.4	Spektrum massa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>6</b> ) hasil sintesis	37
Gambar 4.5	Fragmentasi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>6</b> )	39
Gambar 4.6	Spektrum <sup>1</sup> H-NMR 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>6</b> ) hasil sintesis	40
Gambar 4.7	Spektrum <sup>13</sup> C-NMR 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>6</b> ) hasil sintesis	41
Gambar 4.8	Mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>6</b> )	42
Gambar 4.9	Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat ( <b>7</b> )	43
Gambar 4.10	Uji kemurnian 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat ( <b>7</b> ) hasil sintesis	44

Gambar 4.11	Kromatogram 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat ( <b>7</b> ) hasil sintesis	45
Gambar 4.12	Spektrum massa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat ( <b>7</b> ) hasil sintesis	45
Gambar 4.13	Fragmentasi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat ( <b>7</b> )	47
Gambar 4.14	Spektrum <sup>1</sup> H-NMR 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat ( <b>7</b> ) hasil sintesis	48
Gambar 4.15	Spektrum <sup>13</sup> C-NMR 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>7</b> ) hasil sintesis	49
Gambar 4.16	Mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat ( <b>7</b> )	50
Gambar 4.17	Hasil pemantauan menggunakan KLT 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> ) hasil sintesis	51
Gambar 4.18	Uji kemurnian menggunakan KLT 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> ) hasil sintesis	52
Gambar 4.19	Kromatogram 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> ) hasil sintesis	53
Gambar 4.20	Spektrum massa 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> ) hasil sintesis	54
Gambar 4.21	Fragmentasi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> )	55
Gambar 4.22	Spektrum <sup>1</sup> H-NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> ) hasil sintesis	59
Gambar 4.23	Spektrum <sup>13</sup> C-NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> ) hasil sintesis	59
Gambar 4.24	Mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat ( <b>8</b> )	60



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Pergeseran kimia $^1\text{H}$ dan $^{13}\text{C}$ NMR	29
Tabel 4.1	Perbandingan data $^1\text{H}$ NMR hasil sintesis <b>(6-8)</b>	57
Tabel 4.2	Perbandingan data $^{13}\text{C}$ NMR hasil sintesis <b>(6-8)</b>	58

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran A1	Sintesis	2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (6)	65
Lampiran A2	Sintesis	2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (7)	66
Lampiran A3	Sintesis	2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (8)	67
Lampiran B1	Perhitungan	rendemen 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (6)	68
Lampiran B2	Perhitungan	rendemen 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (7)	69
Lampiran B3	Perhitungan	rendemen 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (8)	70

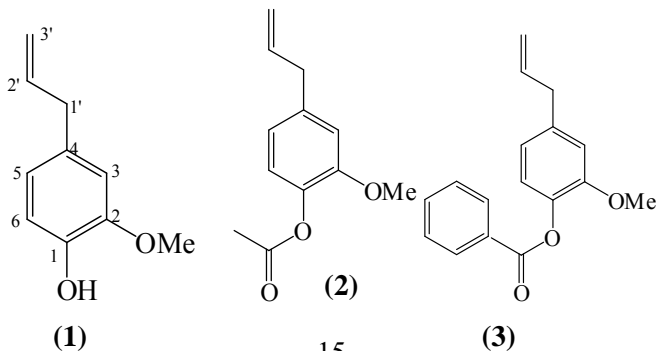


# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Tanaman cengkeh (*Syzygium aromaticum* L.) merupakan tanaman asli Indonesia. Bagian dari tanaman cengkeh yang sering dimanfaatkan adalah bunga dan daun cengkeh. Bunga cengkeh banyak dimanfaatkan sebagai bahan rempah-rempah, sedangkan daun cengkeh sering dimanfaatkan sebagai penghasil minyak daun cengkeh. Minyak daun cengkeh merupakan salah satu minyak atsiri andalan di Indonesia. Komponen utama minyak cengkeh adalah 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) yang juga terdapat pada selasih, kayu manis, pala, dan daun salam; tetapi cengkeh merupakan sumber terbaru 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) yang paling berlimpah. Isolasi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dapat dilakukan dengan larutan natrium hidroksida berlebih, dilanjutkan proses pengasaman dengan larutan asam klorida dan ekstraksi hasil pengasaman (Alma et al., 2007; Bhuiyan et al., 2010; Rismunandar dan Paimin, 2001; Kardinan, 2005; Dalimartha, 2006; Sediawan, 2003).

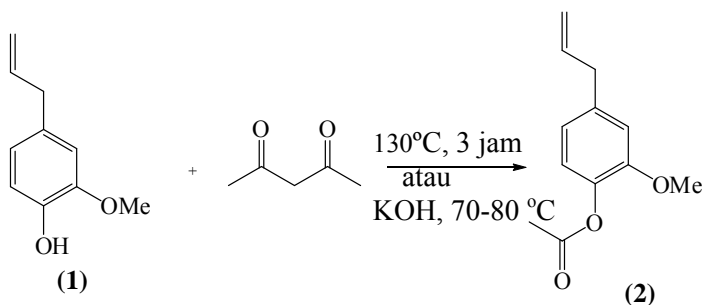
2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) aktif sebagai analgesik, antiinflamasi, antimikroba, antiviral, antifungal, antiseptik, stimulan, dan anestetik lokal (Pramod, 2010; Jirovetz, 2010). Adanya aktivitas antimikroba dan antiseptik menyebabkan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dimanfaatkan sebagai bahan



baku obat kumur (mouthwash), pasta gigi, dan cairan antiseptik (Jirovets, 2010). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) juga aktif sebagai antikanker pada berbagai jenis sel kanker (Jaganathan dan Supriyanto, 2012).

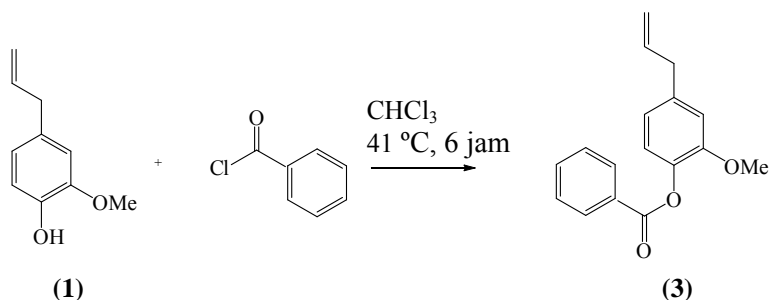
Berbagai upaya telah dilakukan untuk meningkatkan nilai tambah daun cengkeh dengan membuat turunan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) dapat disintesis dari reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan campuran anhidrida asam asetat dan natrium asetat anhidrat pada suhu 130°C selama tiga jam (Sastrohamidjojo, 2002), atau dari reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan anhidrida asam asetat dan kalium hidroksida pada suhu 70-80°C sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 1.1 (Sarwono, 2011). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil benzoat (**3**) dapat disintesis dari reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan benzoil klorida dan kloroform pada suhu 41°C selama enam jam sebagaimana dapat dilihat Gambar 1.2 (Horchani, 2010).

2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) sebagai turunan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dimanfaatkan sebagai komponen penyusun komposisi pengharum sabun dan perisa, serta sebagai bioaditif solar (Sastrohamidjojo, 2002; Sumangat, 2005; Soesanto, 2006; Rohman, 2009). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) merupakan inhibitor korosi baja yang lebih baik



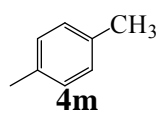
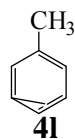
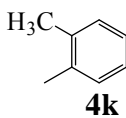
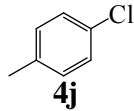
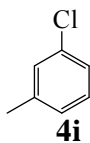
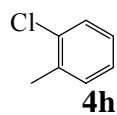
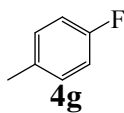
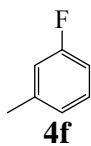
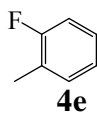
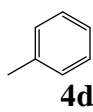
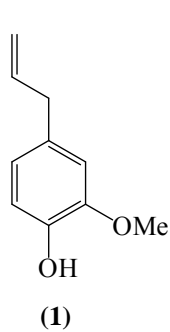
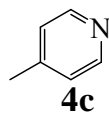
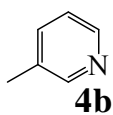
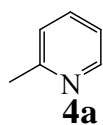
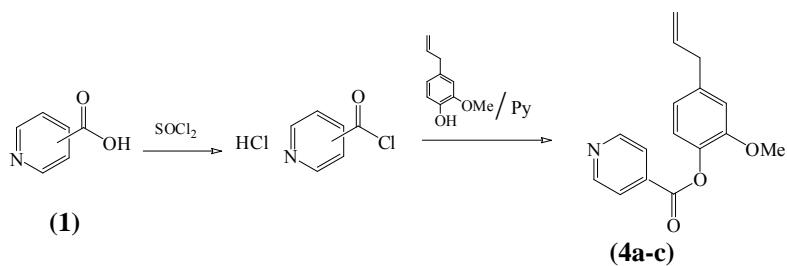
Gambar 1.1 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**)

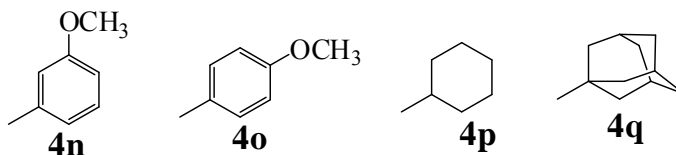
dari pada 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) (Cheieb, 2005). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) menunjukkan aktifitas anti kanker prostat DU-145 yang lebih baik dari pada 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) (Jaganathan dan Supriyanto, 2012). 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) dapat digunakan sebagai antilarvasidal terhadap *Aedes aegypti* (Chaieb *et al.*, 2005; Barbosa *et al.*, 2012).



Gambar 1.2 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil benzoat (**3**)

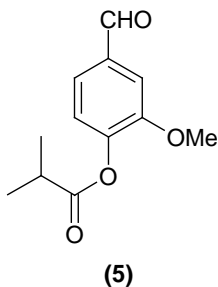
Sadeghian *et al.* (2013) melaporkan bahwa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dan turunan (**4**) aktif sebagai inhibitor enzim 15-lipoksigenase yang berperan dalam perkembangan kanker dan pengendalian penyakit paru-paru. Sintesis senyawa (**4a-c**) dilakukan dengan mereaksikan asil halida dengan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dalam larutan natrium hidroksida, sedangkan sintesis senyawa (**4d-q**) dilaksanakan dengan mereaksikan piridin karboksilat dengan tionil klorida dilanjutkan reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dan piridina kering (Gambar 1.3).





Gambar 1.3 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil karboksilat (**4**)

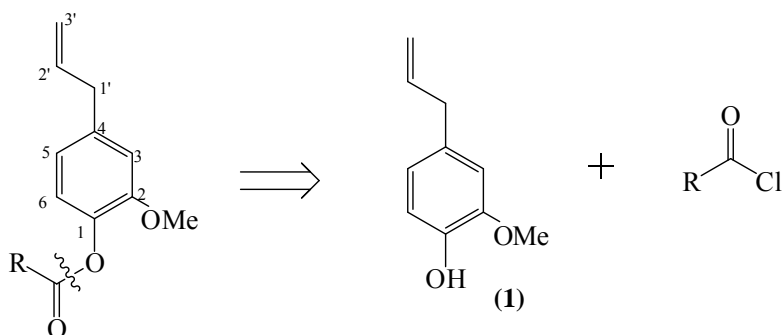
4-Hidroksi-3-metoksibenzaldehyda merupakan turunan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) yang secara luas digunakan sebagai senyawa pewangi dan perisa, serta aktif melawan bakteri pembusuk makanan sehingga dapat dimanfaatkan sebagai pengawet makanan (Dikusar, 2005). Isobutavan<sup>®</sup> (**5**) merupakan senyawa komersial turunan 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehyda yang dimanfaatkan sebagai base note berbagai jenis parfum. 4-Formil-2-metoksifenil isobutirat (**5**) dapat disintesis dari reaksi 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehyda dengan isobutiril klorida dan piridina (Santoso *et al.*, 2009).



## 1.2 Permasalahan

2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (**2**) diketahui menunjukkan aktifitas anti kanker. Turunan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**4a-q**) aktif sebagai inhibitor enzim 15-lipoksigenase yang berperan dalam metabolisme perkembangan kanker. Senyawa (**4p-q**) dengan

gugus asil yang lebih non polar merupakan inhibitor yang terbaik. 4-Senyawa pewangi 4-formil-2-metoksifenil isobutanoat (**5**) dapat diperoleh dari reaksi 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehida dengan isobutiril klorida dan amina tersier. Sehubungan dengan hal tersebut, permasalahan yang diangkat dalam penelitian adalah bagaimana mendapatkan turunan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan gugus penyusun asil yang lebih non polar berupa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**), 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**), dan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (**8**) masing-masing dari reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan asil halida dengan pendekatan analisis retrosintesis sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 1.4.



(**6**) R= CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>3</sub>

(**7**) R= CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

(**8**) R= CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

Gambar 1.4 Analisi target molekul (**6**, **7**, **8**)



### 1.3 Tujuan

Penelitian yang dilaksanakan bertujuan untuk mendapatkan senyawa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**), 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**), dan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (**8**) dari reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan asil halida.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA DAN DASAR TEORI**

#### **2.1 Cengkeh**

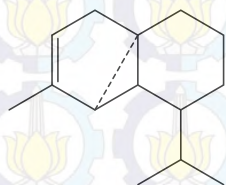
Cengkeh merupakan tanaman rempah asli Indonesia yang digunakan dalam industri rokok kretek, makanan, minuman, dan obat-obatan. Bagian dari tanaman cengkeh yang sering dimanfaatkan adalah bunga dan daun cengkeh. Bunga cengkeh digunakan sebagai bahan baku rokok, sedangkan daun cengkeh digunakan sebagai sumber minyak cengkeh yang dimanfaatkan dalam industri farmasi, kosmetik, dan lain-lain (Alauddin, 1977).

Minyak daun cengkeh berwarna jernih sampai kuning pucat, memiliki rasa pedas dan menyegarkan seperti aroma cengkeh. Minyak daun cengkeh memiliki kualitas yang lebih rendah dibandingkan dengan minyak bunga cengkeh, tetapi minyak daun cengkeh lebih banyak digunakan karena harga yang lebih murah (Guenther, 1990).

Kandungan minyak daun cengkeh dapat dibagi menjadi dua kelompok yaitu kelompok senyawa fenolat dan non-fenolat. 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) yang merupakan komponen utama minyak daun cengkeh, dipisahkan dengan mereaksikan minyak daun cengkeh dengan larutan natrium hidroksida, hasil reaksi yang larut dalam lapisan air kemudian dinetralkan dengan asam mineral dan diekstrak. Kelompok senyawa-senyawa non-fenolat yaitu  $\alpha$ -kubebene (**9**), limonena (**10**),  $\beta$ -kariofilena (**11**), humulena (**12**),  $\alpha$ -kopaena (**13**),  $\delta$ -kadinena (**14**) (Sastrohamidjojo, 2004). Kandungan senyawa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) pada daun cengkeh yaitu sebesar 82-87% (Guenther, 1990).

Minyak cengkeh merupakan minyak atsiri yang dapat diperoleh dengan cara destilasi dan ekstraksi. Destilasi uap dari daun cengkeh dihasilkan minyak cengkeh berwarna kuning kecoklatan dengan rendemen 17-18% (Ketaren, 1985). Ekstraksi menggunakan heksana diperoleh minyak cengkeh dengan kadar

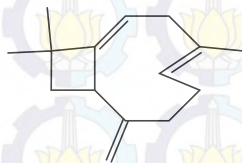
sebesar 17,61%, sedangkan dengan benzena diperoleh minyak cengkeh dengan kadar 18,90% (Hadi, 2012).



(9)



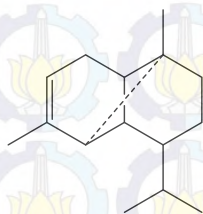
(10)



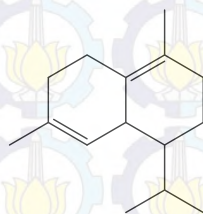
(11)



(12)



(13)

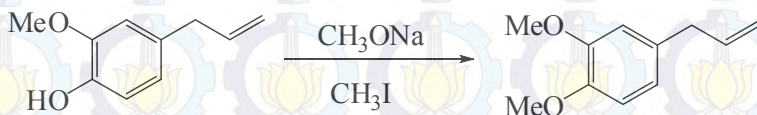


(14)

2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dapat diisolasi dari minyak cengkeh dengan penambahan larutan natrium hidroksida. Jumlah mol natrium hidroksida yang ditambahkan harus proporsional dengan kadar kandungan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dalam minyak cengkeh. Reaksi ini menghasilkan natrium eugenolat yang larut dalam air. Setelah reaksi berlangsung diperoleh lapisan atas yang merupakan senyawa-senyawa bukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dan lapisan bawah merupakan senyawa-senyawa fenolat. Kedua lapisan

tersebut dapat dipisahkan dengan corong pisah dan lapisan bawah selanjutnya ditambah dengan asam klorida (Sastrohamidjojo, 2004). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) memiliki rumus molekul  $C_{10}H_{12}O_2$ , berat molekul sebesar 164,20 dan titik didih  $225^{\circ}C$ . 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) memiliki gugusallil, hidroksi, dan metoksi sehingga dapat dimanfaatkan sebagai bahan dasar sintesis berbagai senyawa turunan (Bulan, 2004). Nurdjanah (2004) menjelaskan bahwa obat kumur yang mengandung 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dapat menghambat hampir semua mikroba dan pertumbuhan bakteri *Streptococcus mutans* dan *streptococcus viridan* yang dapat menyebabkan terjadinya *plaque* gigi. Pemanfaatan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) sebagai antimikroba dapat diaplikasikan pada pelapisan karton pengemas makanan yang dapat menghambat pertumbuhan bakteri patogen penyebab kerusakan pangan (Vanit *et al*, 2010).

4-Allil-1,2-dimetoksibenzena (**15**) merupakan turunan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) yang dimanfaatkan sebagai komponen parfum dan penarik alat buah jantan *Docus dorsalis*. 4-Allil-1,2-dimetoksi benzena(**15**) dapat diperoleh melalui reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) dengan natrium metoksida, dilanjutkan dengan metil iodida (Gambar 2.1).



Gambar 2.1 Sintesis 4-allil-1,2-dimetoksibenzena (**15**)

## 2.2 Pemisahan dan Pemurnian Hasil Sintesis

Senyawa organik hasil sintesis pada umumnya masih mengandung campuran senyawa-senyawa lain yang tidak diinginkan seperti sisa pelarut, pereaksi yang belum selesai bereaksi, hasil samping reaksi. Campuran senyawa-senyawa tersebut dimungkinkan dapat dipisahkan dengan ekstraksi, destilasi, dan filtrasi.



Ekstraksi adalah metode pemisahan suatu komponen menggunakan pelarut sebagai agen pemisah. Metode pemisahan ini didasarkan pada kelarutan suatu zat dengan pelarut tertentu sehingga pemilihan pelarut tergantung pada kelarutan suatu zat yang akan dipisahkan (Vogel, 1989). Ekstraksi dibagi menjadi dua yaitu ekstraksi padat-cair dan ekstraksi cair-cair. Berdasarkan bentuk campurannya ekstraksi padat-cair adalah suatu metode pemisahan dimana substansi yang dipisahkan terdapat dalam campuran yang berbentuk padat, sedangkan ekstraksi cair-cair adalah metode pemisahan dimana substansi yang dipisahkan terdapat dalam bentuk larutan (Pavia *et al.*, 1982). Salah satu pelarut yang paling banyak digunakan dalam ekstraksi adalah eter, karena eter memiliki titik didih rendah sehingga mudah untuk dipisahkan dengan zat terlarutnya.

Filtrasi atau penyaringan merupakan metode pemisahan antara zat padat dari cairannya menggunakan alat penyaring yang berpori. Penyaring akan menahan zat padat dengan ukuran partikel yang lebih besar dari ukuran pori penyaring dan akan meloloskan pelarut. Penyaring yang digunakan dapat berupa kapas, kertas, kain, atau bahan berpori lainnya (Vogel, 1989).

Kromatografi adalah metode pemisahan campuran senyawa berdasarkan distribusi pada fasa diam dan fasa geraknya. Kromatografi Lapis Tipis (KLT) merupakan salah satu jenis kromatografi yang digunakan untuk pemisahan dan pemurnian. Kromatografi lapis tipis dilakukan dengan mengalirkan fasa gerak (eluen) yang berupa pelarut cair ke fasa diamnya yang berupa gel silika pada sebuah lempeng gelas atau logam. Campuran yang akan dipisahkan ditotolkan pada lempeng KLT menggunakan pipa kapiler membentuk noda di bagian bawah lempeng. Fasa gerak (eluen) tersebut akan bergerak naik pada lempeng KLT membawa komponen-komponen senyawa yang akan dipisahkan dengan kecepatan yang berbeda-beda tergantung kepolaran suatu zat dengan fasa diamnya. Deteksi noda pada lempeng KLT dapat dilakukan dengan penyinaran UV dengan panjang gelombang tertentu.

### 2.3 Butiril klorida

Senyawa ini memiliki rumus molekul  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COCl}$ , memiliki titik leleh  $-89^\circ\text{C}$ , titik didih  $101-105^\circ\text{C}$ , memiliki massa molekul relatif 106,55 gram/mol, bersifat korosif dan mudah terbakar (Windholz, 1976).

### 2.4 Isobutiril klorida

Senyawa ini berupa cairan tidak berwarna, memiliki massa jenis  $1,02 \text{ gram/cm}^3$ , mudah terbakar, bersifat korosif, massa molekul relatif 106,55 gram/mol, titik nyala  $8^\circ\text{C}$ , titik didih  $92^\circ\text{C}$ , titik leleh  $-90^\circ\text{C}$  (Windholz, 1976).

### 2.5 Heksanoil klorida

Senyawa ini memiliki rumus molekul  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$ , memiliki massa molekul relatif 134,61 g/mol, memiliki titik didih sebesar  $153^\circ\text{C}$ , titik beku  $-87^\circ\text{C}$ , densitas  $0,98 \text{ gram/cm}^3$ . Heksanoil klorida dikenal sebagai kaproil klorida yang bersifat korosif dan mudah terbakar, larut dalam air yang menyebabkan terjadinya hidrolisis. (Windholz, 1976).

### 2.6 4-Dimetilaminopiridina

4-Dimetilaminopiridina berupa padatan putih, memiliki massa molekul relatif 122,50 g/mol. 4-Dimetilaminopiridina memiliki pasangan elektron bebas nitrogen dalam molekul yang tidak ikut terdelokalisasi oleh sistem resonansi yang menyebabkan 4-dimetilaminopiridin bersifat basa.

### 2.7 Kromatografi Gas-Spektroskopi Massa (KG-SM)

KG-MS merupakan gabungan dua teknik mikroanalitik, yaitu kromatografi gas yang berperan untuk pemisahan dan spektrometer massa yang berperan untuk identifikasi. KG-SM dapat mengurangi keterbatasan tertentu yang disebabkan kekurangan kromatografi gas dan spektrometer massa dalam keadaan terpisah. Penggunaan spektroskopi massa untuk menganalisa sampel yang tidak murni akan menghasilkan spektra



massa lebih dari satu senyawa sehingga sangat sulit untuk diinterpretasi. Sampel yang tidak murnikan dipisahkan dengan KG-SM dan diperoleh spektra massa dari setiap komponen-komponennya (Mc Nair dan Bonelli, 1993).

Prinsip dari KG-SM adalah pemisahan komponen-komponen dalam campuran dalam kromatografi gas, yang selanjutnya dimasukkan ke dalam sumber ion dari spektrometer massa. Ionisasi berlangsung di spektrometer massa sehingga terbentuk ion molekul  $M^+$  yang cenderung terfragmentasi lebih lanjut menjadi fragmen yang lebih kecil dalam bentuk radikal kation, kation, molekul netral, atau radikal. Fragmen-fragmen yang memberikan sudut belokan karakteristik sewaktu melewati medan magnet dengan mengukur kecepatan magnet, sudut belokan, kuat medan magnet, dan voltase yang digunakan maka perbandingan massa/muatan ( $m/z$ ) dari fragmen tersebut dapat ditentukan. Perbandingan massa/muatan inilah yang menjadi dasar penentuan struktur senyawa yang dianalisis (Mc Nair dan Bonelli, 1993).

## 2.8 Spektroskopi NMR

Spektroskopi NMR merupakan spektroskopi yang didasarkan pada penyerapan gelombang radio oleh inti-inti tertentu dalam molekul organik yang berada dalam medan magnet yang kuat. Spektroskopi resonansi magnetik proton ( $^1\text{H-NMR}$ ) adalah metode yang digunakan untuk memberikan informasi jumlah dan posisi relatif atom hidrogen dari senyawa organik pada lingkungan kimia tertentu. Atom hidrogen pada umumnya terikat pada gugus seperti  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{NH}_2$ , dan sebagainya (Harborne, 1987). Pengukuran spektroskopi  $^1\text{H-NMR}$  menggunakan TMS (tetrametilsilana) yang merupakan senyawa inert yang ditambahkan pada sampel (Herbert, 1995). Pelarut yang digunakan harus inert dan tidak mengandung proton seperti deuterokloroform ( $\text{CDCl}_3$ ), aseton- $d_6$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ ), dan heksadeterobenzena ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (Breitmaier, 2003).

Spektroskopi resonansi magnetik karbon ( $^{13}\text{C}$ -NMR) adalah sebuah metode yang digunakan untuk menentukan struktur karbon dalam sebuah molekul organik, jumlah, dan posisi relatif atom karbon dari suatu senyawa organik. Alat ini sangat sensitif karena isotop  $^{13}\text{C}$  yang terdeteksi di alam hanya 1,1%. Spektroskopi ini merupakan pelengkap dari spektroskopi  $^1\text{H}$ -NMR dan menjadi alat yang penting pada penentuan struktur senyawa organik. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR memiliki dua tipe yaitu spektrum kopling proton dan spektrum dekopling proton. Spektrum kopling proton merupakan suatu spektrum dimana sinyal yang muncul untuk tiap tipe atom karbon diuraikan oleh proton-proton yang terikat langsung dengan atom tersebut, sedangkan spektrum dekopling proton merupakan suatu spektrum dimana  $^{13}\text{C}$  tidak terkopling dengan  $^1\text{H}$  sehingga tidak terlihat pemisahan (Sudjadi, 1988). Spektroskopi  $^{13}\text{C}$ -NMR memiliki pergeseran kimia lebih besar daripada  $^1\text{H}$ -NMR sehingga waktu pengamatan untuk  $^1\text{H}$ -NMR lebih cepat dibanding dengan  $^{13}\text{C}$ -NMR (Williams dan Fleming, 1991). Data pergeseran kimia ( $\delta$ ) pada spektroskopi  $^{13}\text{C}$ -NMR dan  $^1\text{H}$ -NMR dapat dilihat pada Table 2.1.

Table 2.1 Data pergeseran kimia spektroskopi  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$ -NMR (dalam ppm)

Jenis Proton	Pergeseran kimia	Jenis Karbon	Pergeseran kimia
$\text{C}-\underline{\text{CH}}$	0,5-1,5	$\text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3$	15-35
$\text{O}=\text{C}-\underline{\text{CH}}$	2-3	$\text{R}_3\underline{\text{C}}\text{C}=\text{O}, \text{R}_2\underline{\text{C}}\text{HC}=\text{O},$ $\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}=\text{O}, \underline{\text{C}}\text{H}_3\text{C}=\text{O}$	20-60
$\text{R}-\text{CO}-\underline{\text{CH}}$	2,5-3	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{N}, \text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{N},$ $\text{R}_2\underline{\text{C}}\text{HN}, \text{R}_3\underline{\text{C}}\text{N}$	30-70
$\text{N}-\underline{\text{CH}}$	2,5-3,5	$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}, \text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{O},$ $\text{R}_2\underline{\text{C}}\text{CHO}, \text{R}_3\underline{\text{C}}\text{O}$	55-85
$\text{O}-\underline{\text{CH}}$	3,5-6,5	$\text{C}-\text{C}$	70-100
$\text{C}=\underline{\text{CH}}$	3,5-7	$\text{C}=\text{C}$	100-155

## **BAB III**

### **METODOLOGI PENELITIAN**

#### **3.1 Alat dan Bahan**

##### **3.1.1 Alat**

Peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah labu *pear shape* leher tiga, gelas ukur, gelas beaker, erlenmeyer, statif, pipet tetes, pipet volum, corong pisah, kertas saring Whatman, corong, pengaduk, kaca arloji, pinset, plat kromatografi lapis tipis (KLT) aluminium silica gel 60 F<sub>254</sub>, *chamber* KLT, pipa kapiler, lampu UV ( $\lambda$  254 dan 365 nm), neraca analitis Sartorius CP224S, *hot plate stirrer*, *magnetic stirrer bar*, kromatografi gas spektrometer massa Hewlett-Packard HP 6892 GC-MS, dan spektrofotometer FT-NMR JNM-ECA 500 MHz.

##### **3.1.2 Bahan**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian adalah butiril klorida (Merck No. 801977), isobutiril klorida (Merck No. 8.01976.0250), heksanoil klorida (Aldrich No. 156.957), 4-dimetilaminopiridin ( DMAP) (Merck No. 820499), natrium bikarbonat (Merck No. 106329), aquades, diklorometana (Merck No. 106050), silica gel, natrium hidoksida (Merck No. 105589), asam klorida (Merck No.109535), dan magnesium sulfat heptahidrat (Merck No. 105886).

#### **3.2 Prosedur Kerja**

##### **3.2.1 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (6)**

Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-phenil butanoat (6) dilakukan dengan mengadaptasi prosedur sintesis Isobutavan® (5) (Santoso *et al.*, 2009). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1) (154,0  $\mu$ l; 1,00 mmol) dilarutkan dalam diklorometana (2 ml). 4-Dimetilaminopiridina (0,25 gram; 2,00 mmol) dan isobutiril klorida (206,0  $\mu$ l; 2,00 mmol) selanjutnya ditambahkan dalam

larutan sambil diaduk pada suhu kamar. Larutan diaduk lebih lanjut pada suhu kamar selama 50 jam (reaksi yang berjalan dipantau dengan KLT). Hasil reaksi kemudian dilarutkan dengan diklorometana (25 ml); dan dicuci berturut-turut dengan akuades (25 ml), larutan asam klorida 5% (25 ml), larutan natrium hidroksida 5% (25 ml), larutan natrium bikarboat 5% (2 x 25 ml) dan akuades (3 x 25 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil sintesis. Hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT, dihitung rendemennya, dan diidentifikasi strukturnya dengan KG-SM dan spektrometer NMR.

### **3.2.2 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (7)**

Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-phenil butanoat (7) dilakukan dengan mengadaptasi prosedur sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (6). 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1) (154,0 µl; 1,00 mmol) dilarutkan dalam diklorometana (2 ml). 4-Dimetilaminopiridina (0,25 gram; 2,00 mmol) dan butiril klorida (206,0 µl; 2,00 mmol) kemudian ditambahkan dalam larutan sambil diaduk pada suhu kamar. Larutan diaduk lebih lanjut pada suhu kamar selama 48 jam (reaksi yang berjalan dipantau dengan KLT). Hasil reaksi kemudian dilarutkan dengan diklorometana (25 ml); dan dicuci berturut-turut dengan akuades (25 ml), larutan asam klorida 5% (25 ml), larutan natrium hidroksida 5% (25 ml), larutan natrium bikarboat 5% (2 x 25 ml) dan akuades (3 x 25 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil sintesis. Hasil sintesis diuji kemurnian dengan KLT, dihitung rendemennya, dan diidentifikasi strukturnya dengan KG-SM dan spektrometer NMR.

### **3.2.3 Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (8)**

Sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-phenil heksanoat (8) dilakukan dengan mengadaptasi prosedur sintesis 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (6). Larutan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1) (154,0 µl; 1,00 mmol) dalam diklorometana (2 ml),

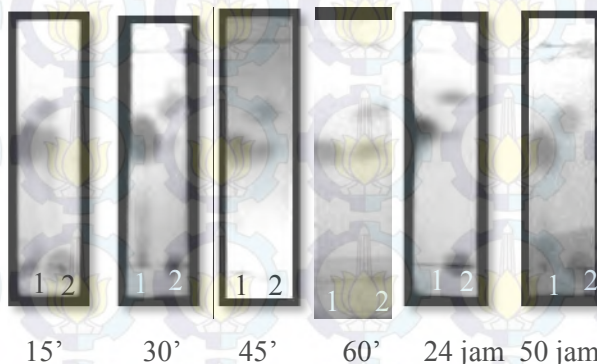
ditambah berturut-turut sambil diaduk pada suhu kamar 4-dimetilaminopiridina (0,25 gram; 2,00 mmol) dan heksanoil klorida (105  $\mu$ l, 2mmol). Larutan diaduk lebih lanjut pada suhu kamar selama 50 jam (reaksi yang berjalan dipantau dengan KLT). Hasil reaksi kemudian dilarutkan dengan diklorometana (25 ml); dan dicuci berturut-turut dengan akuades (25 ml), larutan asam klorida 5% (25 ml), larutan natrium hidroksida 5% (25 ml), larutan natrium bikarboat 5% (2 x 25 ml) dan akuades (3 x 25 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil sintesis. Hasil sintesis diuji kemurniannya dengan KLT, dihitung rendemennya, dan diidentifikasi strukturnya dengan KG-SM dan spektrometer NMR.

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4.1 Sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**)

Sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**) dilaksanakan dengan mereaksikan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) (154,0  $\mu$ l; 1,00 mmol), isobutiril klorida (206,0  $\mu$ l; 2,00 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0,25 gram; 2,06 mmol) dalam pelarut diklorometana (2 ml) pada suhu kamar. Reaksi yang berlangsung dipantau dengan kromatografi lapis tipis (KLT), dan memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.1. Hasil pemantauan menunjukkan bahwa hasil reaksi telah terbentuk setelah reaksi berjalan 15 menit yang ditandai dengan terbentuknya noda baru dengan Rf yang berbeda dengan Rf 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**), tetapi masih terdapat noda 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**). Hasil pemantauan reaksi pada menit ke-30, menit ke-45, menit ke-60, dan jam ke-24 menunjukkan noda pereaksi yang semakin menipis.



Keterangan : 1 = 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**), 2 = hasil reaksi

Eluen = n-heksana : etil asetat (4:1)

Gambar 4.1 Hasil pemantauan sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**) dengan KLT



Hasil reaksi pada jam ke-50 menunjukkan noda tunggal yang mengindikasikan bahwa reaksi telah berjalan tuntas. Hasil reaksi kemudian dilarutkan dalam diklorometana (25 ml) dan dicuci berturut-turut dengan akuades (3 x 25 ml), larutan asam klorida 5% (25 ml), larutan natrium hidroksida 5% (2 x 25 ml), dan larutan natrium bikarbonat 5% (2 x 25 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**) berupa cairan jernih, yang memberikan noda tunggal pada uji kemurnian dengan KLT sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.2.

Analisis hasil sintesis dengan Kromatografi Gas Spektrometer Massa memberikan kromatogram hasil sintesis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.3 menunjukkan puncak utama dengan waktu retensi 7,58 menit (luas area 89,02%), dengan spektrum massa sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.4. Kromatogram menunjukkan puncak ion molekul pada  $m/z$  234 yang sesuai dengan massa relatif 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (**6**). Fragmen dengan  $m/z$  234 melepaskan berturut-turut radikal

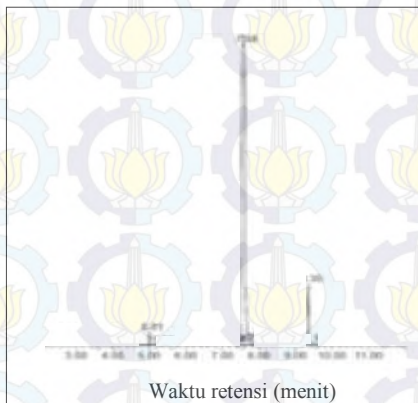


Keterangan : 1 = 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**), 2 = hasil reaksi

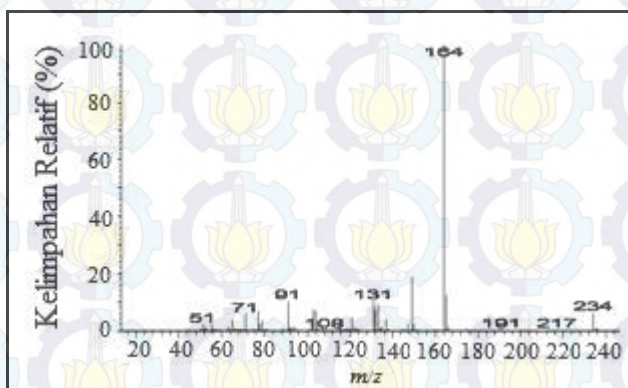
Eluen = n-heksana : etil asetat (4:1)

Gambar 4.2 Hasil pemurnian sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**) dengan KLT

metil dan gas hidrogen sehingga terbentuk kation dengan  $m/z$  219 dan  $m/z$  217, sedangkan pelepasan radikal propil diperoleh kation dengan puncak pada  $m/z$  191. Fragmen dengan  $m/z$  220.



Gambar 4.3 Kromatogram 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**) hasil sintesis. Kondisi analisis : Hewlett-Packard HP 6890 GC; kolom HP-5MS, program suhu oven 50°C (selama 1 menit), 50-220°C (10°C/menit)

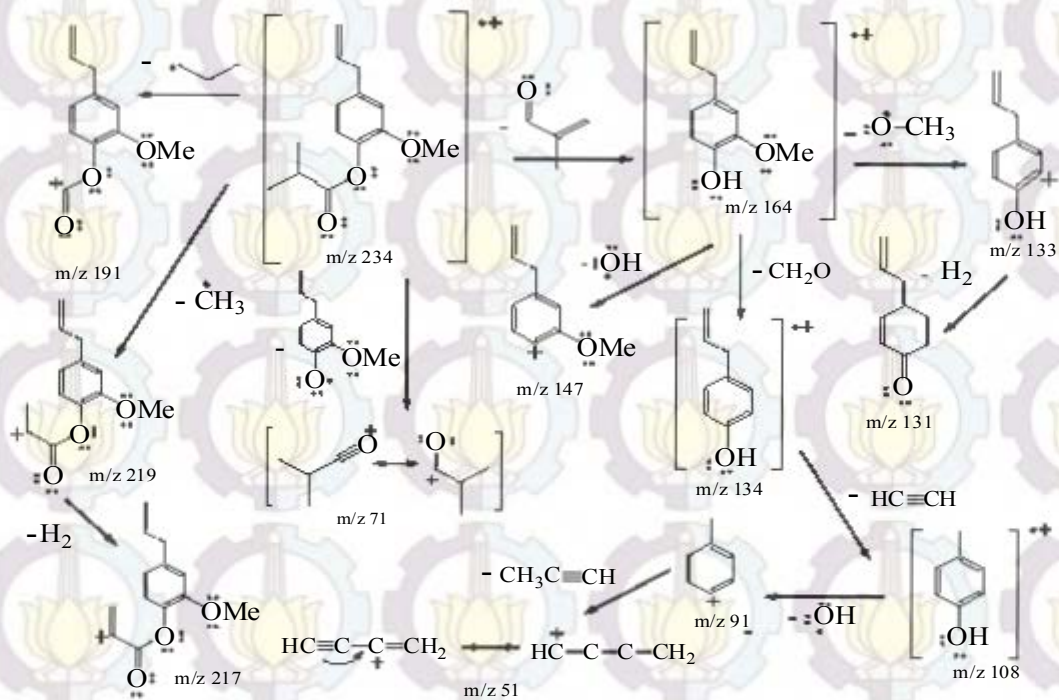


Gambar 4.4 Spektrum massa 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (**6**) hasil sintesis



melepaskan radikal metoksi dan sehingga dihasilkan kation dengan puncak  $m/z$  89. Pelepasan arilaldehida dari ion molekul dihasilkan radikal kation eugenol dengan puncak pada  $m/z$  164 yang merupakan puncak dasar (*base peak*) spektrum. Fragmen dengan  $m/z$  164 berturut-turut melepas radikal metoksi dan gas hidrogen sehingga terbentuk kation-kation dengan puncak-puncak  $m/z$  133 dan  $m/z$  131. Pelepasan berturut-turut formaldehida dan asetilena dari radikal kation eugenol dihasilkan kation dengan puncak  $m/z$  108 yang selanjutnya melepaskan radikal hidroksi sehingga terbentuk kation dengan puncak pada  $m/z$  91. Kation dengan  $m/z$  91 melepaskan propena sehingga terbentuk kation dengan  $m/z$  51. Puncak pada  $m/z$  71 merupakan puncak hasil pelepasan radikal ariloksi dari ion molekul yang khas dari senyawa ester (6).

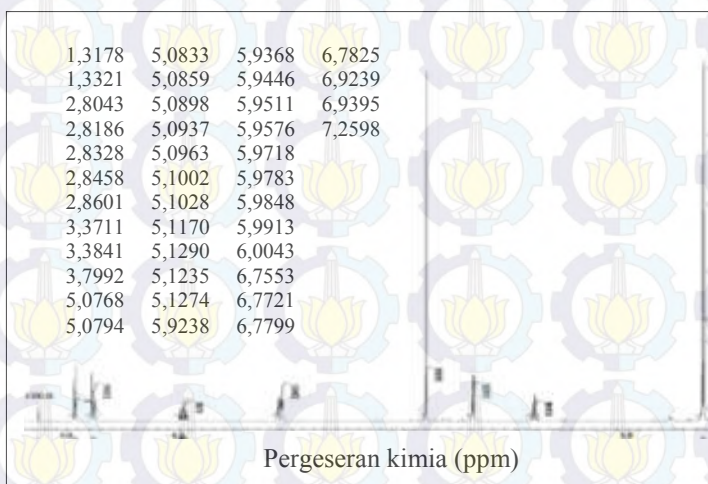
Identifikasi 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (6) (dalam  $\text{CDCl}_3$ ) dengan spektrometer NMR dengan TMS sebagai standar memberikan spektrum  $^1\text{H-NMR}$  yang menunjukkan delapan sinyal dengan perbandingan integrasi 6 : 1 : 2 : 3 : 2 : 1 : 2 : 1 dapat dilihat pada Gambar 4.6. Sinyal doublet pada pergeseran kimia 1,33 ppm merupakan sinyal dari enam proton gugus metil dari gugus isobutanoil yang dikopling proton metin tetangga yang memberikan sinyal septet pada pergeseran kimia 2,80-2,86 ppm, sinyal doublet pada pergeseran kimia 3,38 ppm merupakan sinyal dari dua proton metilena yang tersubstitusi cincin benzena, sinyal singlet pada pergeseran kimia 3,79 ppm merupakan sinyal dari tiga proton gugus metoksi, sinyal multiplet pada pergeseran kimia 5,07-5,12 ppm merupakan sinyal dari dua proton gugus metilena yang berikatan rangkap pada gugus alilil. Sinyal multiplet pada pergeseran kimia 5,92-6,00 ppm merupakan sinyal proton gugus metin dari gugus alilil, sedangkan dua proton aromatik memberikan sinyal kuartet pada pergeseran kimia 6,75-6,78 ppm dan satu proton aromatik memberikan sinyal doublet pada pergeseran kimia 6,94 ppm. Spektrum  $^{13}\text{C-NMR}$  2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (6) (dalam  $\text{CDCl}_3$ ) menunjukkan adanya tiga belas sinyal seperti terlihat pada



Gambar 4.5 Fragmentasi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (6)

Gambar 4.7. karbon-karbon gugus asil memberikan sinyal pada pergeseran kimia 19,19 ppm merupakan sinyal karbon metil dan sinyal pada pergeseran kimia 34,11 ppm yang merupakan sinyal karbon metin. Sinyal pada pergeseran kimia 55,97 ppm merupakan sinyal karbon gugus metoksi. Karbon-karbon gugus alil memberikan sinyal pada pergeseran 40,22 ppm untuk metilena yang tersubstitusi cincin benzena, sinyal pada pergeseran kimia 116,22 dan 137,28 ppm masing-masing merupakan sinyal karbon metilena dan metin yang berikatan rangkap pada gugus alil. Karbon-karbon aromatik memberikan sinyal pada pergeseran kimia 112,88; 120,79; 122,60; 138,35; 138,88; 151,09 ppm; sedangkan karbon karbonil memberikan sinyal pada pergeseran kimia 175,54 ppm.

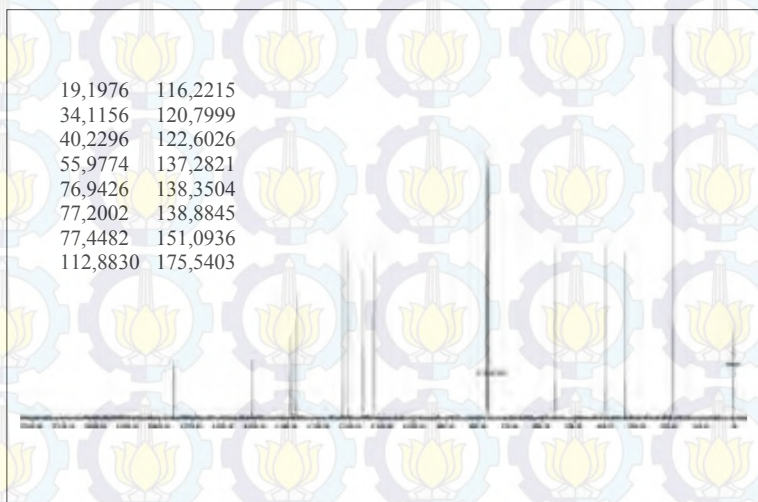
Reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) (154,0  $\mu\text{L}$ , 1,00 mmol), isobutiril klorida (206,0  $\mu\text{L}$ , 2,00 mmol), 4-dimetilaminopiridin (0,25 gram, 2,00 mmol) dalam diklorometana (2 ml) pada suhu kamar dengan demikian menghasilkan 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (**6**) berupa cairan



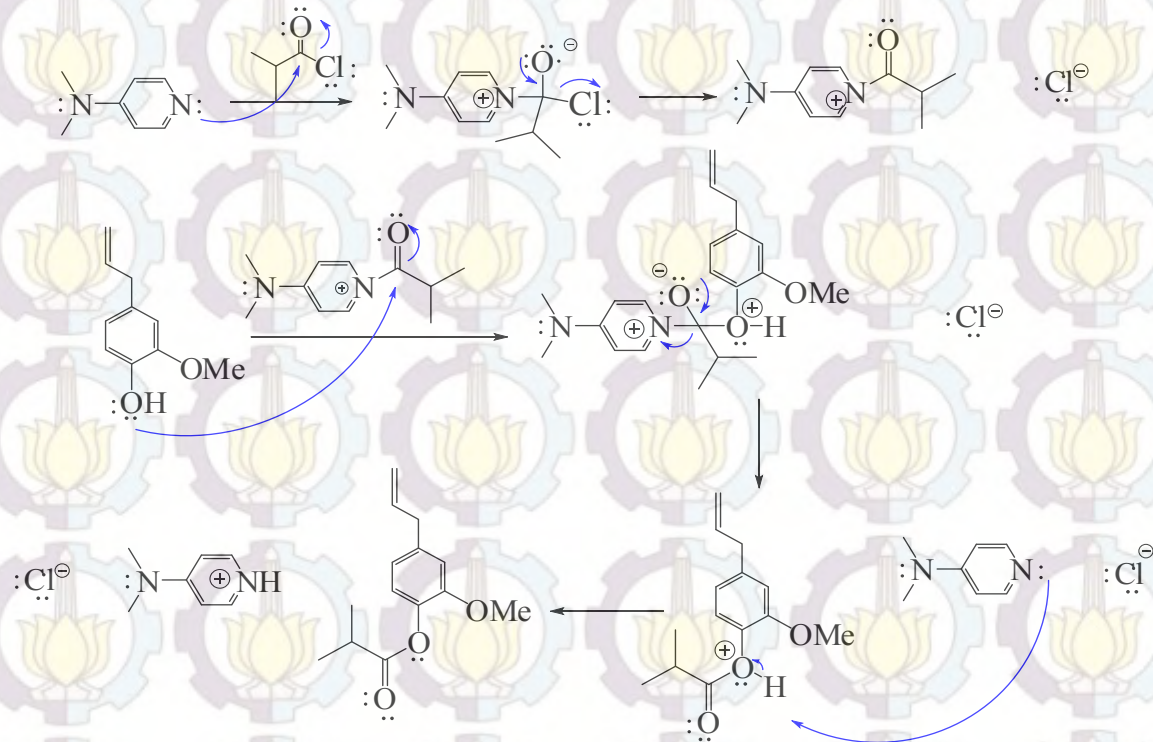
Gambar 4.6 Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (**6**) hasil sintesis



jernih sebanyak 0,1873 gram atau dengan rendemen 80%. Mekanisme pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat (**6**) disarankan sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.8. Reaksi adisi 4-dimetilaminopiridin pada karbon dari gugus karbonil isobutiril klorida diperoleh hasil adisi, yang disertai reaksi eliminasi dengan pembentukan gugus karbonil dan pelepasan ion klorida sebagai gugus pergi sehingga terbentuk 4-dimetilaminopiridinium isobutanoat. 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) sebagai nukleofil kemudian menyerang 4-dimetilaminopiridinium isobutanoat dengan mekanisme adisi-eliminasi yang serupa sehingga terbentuk 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**) dengan hasil samping berupa 4-dimetilaminopiridinium klorida.



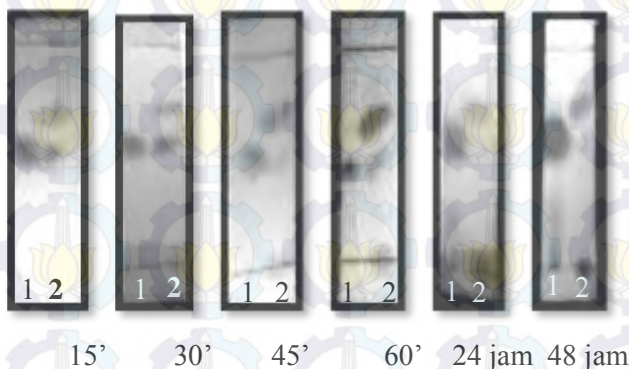
Gambar 4.7 Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil isobutanoat(**6**) hasil sintesis



Gambar 4.8 Mekanisme pembentukan 2-metoksi-4-(propen-1-il)fenil isobutanoat (**6**)

## 4.2 Sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil butanoat (7)

Sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil butanoat (7) dilaksanakan dengan mereaksikan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1) (154,0  $\mu\text{l}$ ; 1,00 mmol), butiril klorida (206,0  $\mu\text{l}$ ; 2,00 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0,25 gram; 2,00 mmol) dalam pelarut diklorometana (2 ml) pada suhu kamar. Reaksi yang berlangsung dipantau dengan kromatografi lapis tipis (KLT), dan memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.9. Hasil pemantauan menunjukkan bahwa hasil reaksi telah terbentuk setelah reaksi berjalan 15 menit yang ditandai dengan terbentuknya noda baru dengan  $R_f$  yang berbeda dengan  $R_f$  2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1), tetapi masih terdapat noda 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1). Hasil pemantauan reaksi pada menit ke-30, menit ke-45, dan menit ke-60 menunjukkan noda pereaksi yang semakin menipis.



Keterangan : 1 = 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1), 2 = hasil reaksi

Eluen = n-heksana : etil asetat (4:1)

Gambar 4.9 Hasil pemantauan menggunakan KLT sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil butanoat (7)



Hasil reaksi pada jam ke-48 menunjukkan noda tunggal yang mengindikasikan bahwa reaksi telah berjalan tuntas. Hasil reaksi kemudian dilarutkan dalam diklorometana (25 ml); dan dicuci berturut-turut dengan akuades (3 x 25 ml), larutan asam klorida 5% (25 ml), larutan natrium hidroksida 5% (2 x 25 ml), dan larutan natrium bikarbonat 5% (2 x 25 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat, dan diuapkan sehingga diperoleh hasil reaksi berupa cairan jernih yang memberikan noda tunggal pada uji kemurnian dengan KLT sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.10.

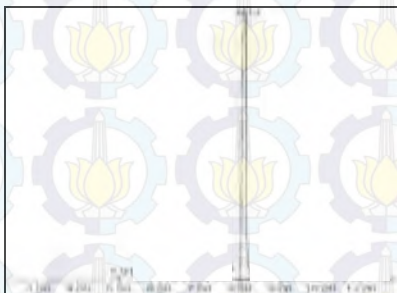
Analisis hasil sintesis dengan kromatografi gas-spektrometer massa memberikan kromatogram hasil sintesis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.11. Kromatogram menunjukkan puncak utama dengan waktu retensi 8,13 menit (luas area 95,84%), dengan spektrum massa yang dapat dilihat pada Gambar 4.12 menunjukkan puncak ion molekul pada  $m/z$  234 yang sesuai dengan massa relatif 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil butanoat (**7**). Fragmentasi 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil butanoat (**7**) dapat dilihat pada Gambar 4.13. Pelepasan but-2-enal dari ion molekul dihasilkan radikal kation eugenol dengan puncak pada  $m/z$  164 yang merupakan puncak dasar (*base peak*) spektrum,



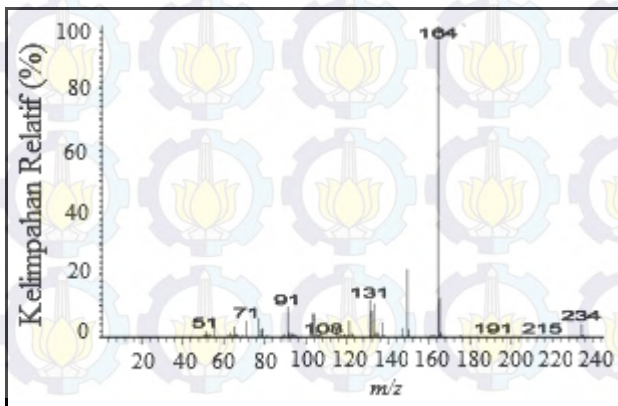
Keterangan : 1 = 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**), 2 = hasil reaksi

Eluen = n-heksana : etil asetat (4:1)

Gambar 4.10 Hasil uji kemurnian menggunakan KLT 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**) hasil sintesis sedangkan pelepasan radikal propil dihasilkan kation dengan  $m/z$  191. Fragmen dengan  $m/z$  164 kemudian berturut-turut melepaskan radikal metoksi dan gas hidrogen sehingga terbentuk



Gambar 4.11 Kromatogram 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**) hasil sintesis. Kondisi analisis : Hewlett-Packard HP 6890 GC; kolom HP-5MS, program suhu oven 50°C (selama 1 menit), 50-220°C (10°C/menit)



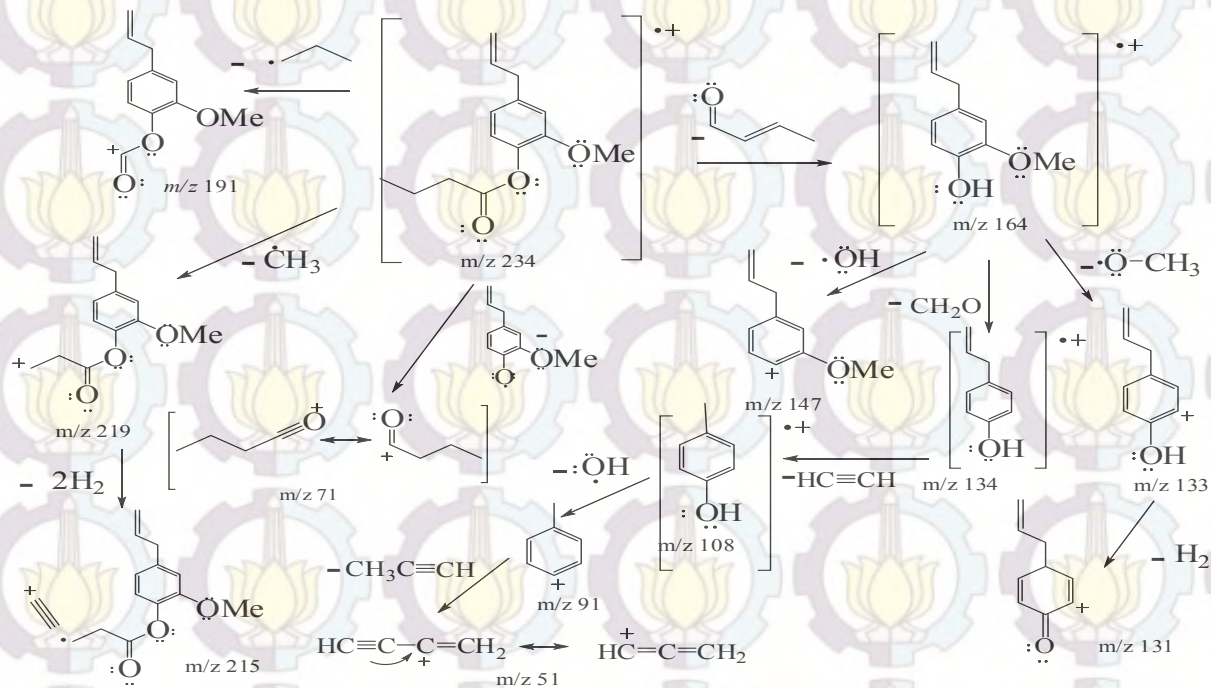
Gambar 4.12 Spektrum massa 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil



### butanoat (**7**) hasil sintesis

kation dengan puncak pada  $m/z$  133 dan  $m/z$  131, dan pelepasan radikal hidroksi dihasilkan kation dengan  $m/z$  147. Pelepasan berturut-turut formaldehida, etena, dan radikal hidroksi dari radikal kation eugenol dihasilkan kation-kation dengan puncak-puncak pada  $m/z$  134,  $m/z$  108 dan  $m/z$  91. Kation dengan  $m/z$  91 melepaskan propena sehingga terbentuk kation dengan  $m/z$  51. Puncak pada  $m/z$  71 merupakan puncak hasil pelepasan radikal ariloksi dari ion molekul yang khas dari senyawa ester (**7**).

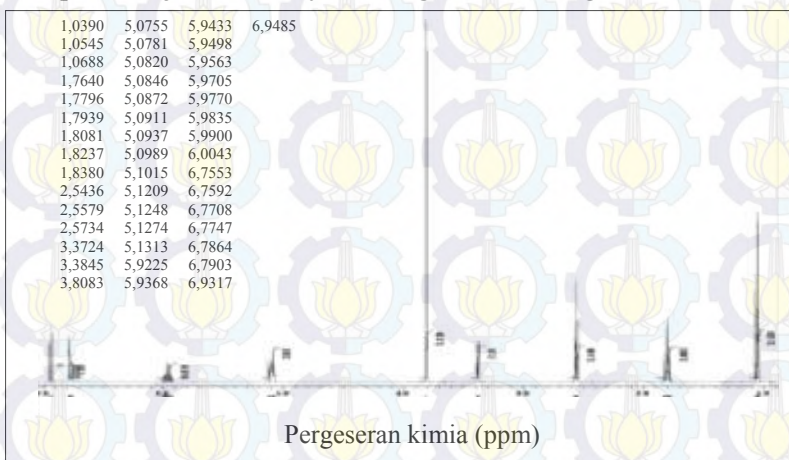
Identifikasi 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil butanoat (**7**) hasil sintesis dengan spektrometer NMR (dalam  $\text{CDCl}_3$ ) dengan TMS sebagai standar memberikan spektrum  $^1\text{H}$ -NMR yang menunjukkan adanya sembilan sinyal dengan perbandingan integrasi 3:2:2:2:3:2:1:2:1 sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.14. Sinyal triplet pada pergeseran kimia 1,07 ppm merupakan sinyal dari tiga proton gugus metil yang dikopling gugus metilena tetangga pada posisi  $\text{C}\beta$  yang memberikan sinyal sekstet pada pergeseran kimia 1,79-1,82 ppm, dan dua proton gugus metilena pada posisi  $\text{C}\alpha$  memberikan sinyal triplet pada pergeseran kimia 2,56 ppm. Sinyal doublet pada pergeseran kimia 3,38 ppm merupakan sinyal dari dua proton gugus metilena yang tersubstitusi pada cincin benzena, sinyal singlet pada pergeseran kimia 3,81 ppm merupakan sinyal dari tiga proton gugus metoksi, sinyal multiplet pada pergeseran kimia 5,08-5,12 ppm merupakan sinyal dua proton gugus metilena yang berikatan rangkap pada gugus alil, sinyal multiplet pada pergeseran kimia 5,94-5,97 ppm merupakan sinyal proton gugus metin dari gugus alil, sedangkan dua proton aromatik memberikan sinyal multiplet pada pergeseran kimia 6,78-6,79 ppm dan satu proton aromatik memberikan sinyal doublet pada pergeseran kimia 6,94 ppm. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 2-



Gambar 4.13 Fragmentasi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (7)

metoksi-4(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**) hasil sintesis (dalam  $\text{CDCl}_3$ ) menunjukkan empat belas sinyal sebagaimana terlihat pada Gambar 4.15. Sinyal pada pergeseran kimia 13,74; 18,74; 36,06 ppm merupakan sinyal dari tiga karbon gugus butanoil. Karbon-karbon gugus alil memberikan sinyal pada pergeseran kimia 40,25 ppm untuk karbon metilena yang tersubstitusi pada cincin benzena, pada pergeseran kimia 55,93 ppm merupakan sinyal karbon gugus metoksi, pada pergeseran kimia 116,26 dan 137,25 ppm untuk karbon metilena dan metin yang berikatan rangkap. Karbon-karbon aromatik memberikan sinyal pada pergeseran kimia 112,85; 120,81; 122,68; 138,21; 139,00; dan 151,04 ppm, sedangkan karbon karbonil memberikan sinyal pada pergeseran kimia 172,02 ppm.

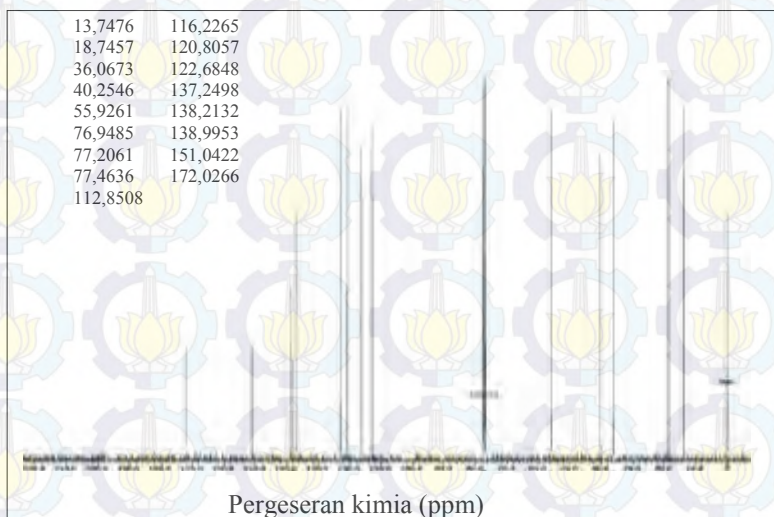
Reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) (154,0  $\mu\text{L}$ , 1,00 mmol), butiril klorida (206,0  $\mu\text{L}$ , 2,00 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0,25 gram, 2,00 mmol) dalam diklorometana (2 ml) pada suhu kamar selama 48 jam menghasilkan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil butanoat (**7**) berupa cairan jernih sebanyak 0,21 gram atau dengan rendemen



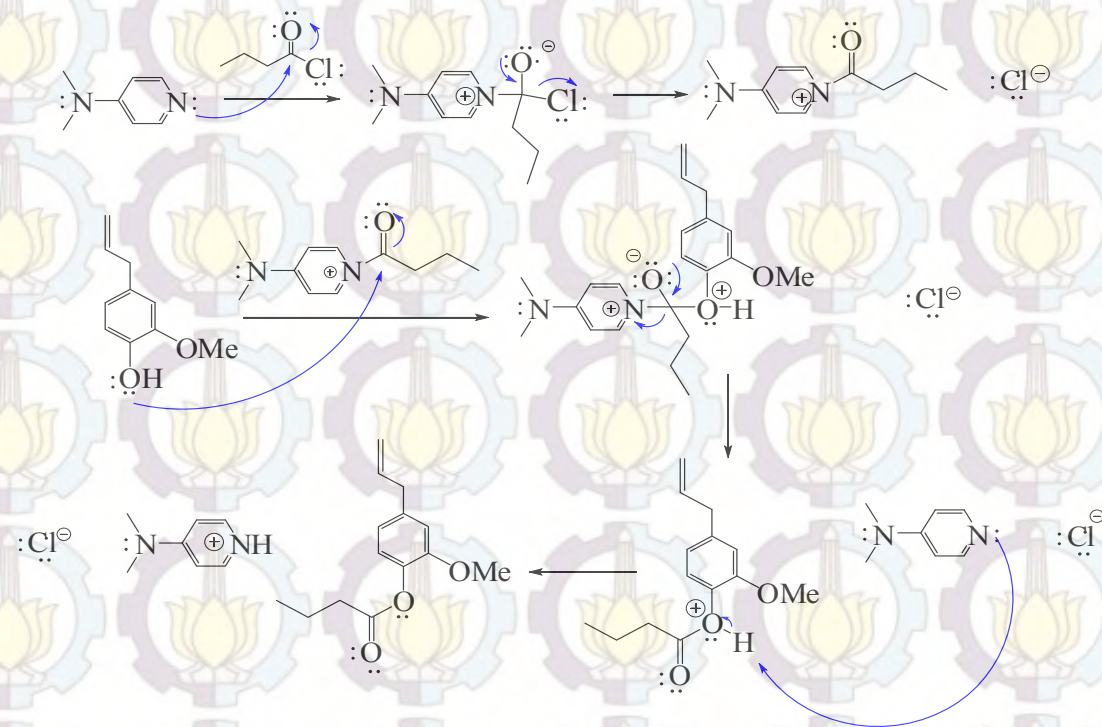
Gambar 4.14 Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil butanoat (**8**) hasil sintesis



90%. Mekanisme pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil butanoat (**7**) disarankan sebagaimana dapat dilihat Gambar 4.16 yang mengikuti mekanisme umum reaksi substitusi nukleofilik turunan asam karboksilat. Adisi 4-dimetilaminopiridina pada karbon dari gugus karbonil butiril klorida diperoleh hasil adisi, yang selanjutnya disertai pembentukan gugus karbonil kembali dan pelepasan ion klorida sebagai gugus pergi sehingga terbentuk 4-dimetilaminopiridinium butanoat. 2-Metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) sebagai nukleofil kemudian menyerang 4-dimetilaminopiridinium butanoat dengan mekanisme adisi-eliminasi yang serupa sehingga terbentuk 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**), dan hasil samping berupa 4-dimetilaminopiridinium klorida.



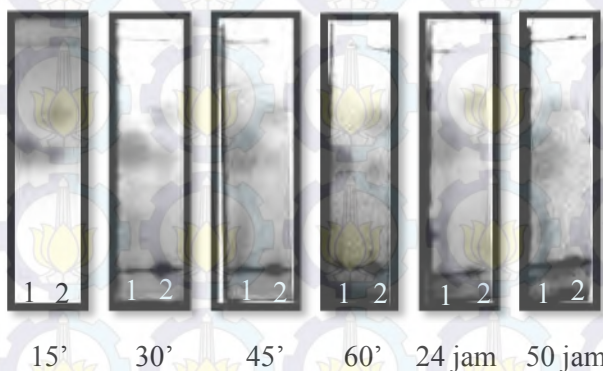
Gambar 4.15 Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**) hasil sintesis



Gambar 4.16 Mekanisme reaksi pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (**7**)

#### 4.3 Sintesis 2-metoksi-4-(propen-1-il)fenil heksanoat (8)

Sintesis diperoleh 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat (8) dilaksanakan dengan mereaksikan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1) (154,0  $\mu$ l; 1,00 mmol), heksanoil klorida (154,0  $\mu$ l; 2,00 mmol), 4-dimetilaminopiridina (0,25 gram; 2,04 mmol) dalam pelarut diklorometana (2 ml) pada suhu kamar. Reaksi yang berlangsung dipantau dengan kromatografi lapis tipis (KLT), dan memberikan hasil sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.17.



Keterangan : 1 = 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1), 2 = hasil reaksi

Eluen = n-heksana : etil asetat (4:1)

Gambar 4.17 Hasil pemantauan sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat (8) dengan KLT

Hasil pemantauan menunjukkan bahwa hasil reaksi telah terbentuk setelah reaksi berjalan 15 menit yang ditandai dengan terbentuknya noda baru dengan  $R_f$  yang berbeda dengan  $R_f$  2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1), tetapi masih terdapat noda 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1). Hasil pemantauan reaksi pada menit ke-30, menit ke-45, menit ke-60, dan jam ke-24 menunjukkan noda pereaksi yang semakin menipis. Hasil reaksi pada jam ke-50 menunjukkan noda tunggal yang mengindikasikan



bahwa reaksi telah berjalan tuntas. Hasil reaksi kemudian dilarutkan dalam diklorometana (25 ml) dan dicuci berturut-turut dengan akuades (3 x 25 ml), larutan asam klorida 5% (25 ml), larutan natrium hidroksida 5% (2 x 25 ml), dan larutan natrium bikarbonat 5% (2 x 25 ml). Fasa organik kemudian dikeringkan dengan magnesium sulfat anhidrat dan diuapkan sehingga diperoleh 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat (**8**) berupa cairan jernih, yang memberikan noda tunggal pada uji kemurnian dengan KLT sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 4.18.



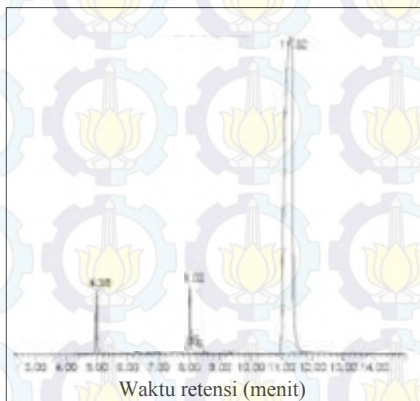
Keterangan : 1 = 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**), 2 = hasil reaksi

Eluen = n-heksana : etil asetat (4:1)

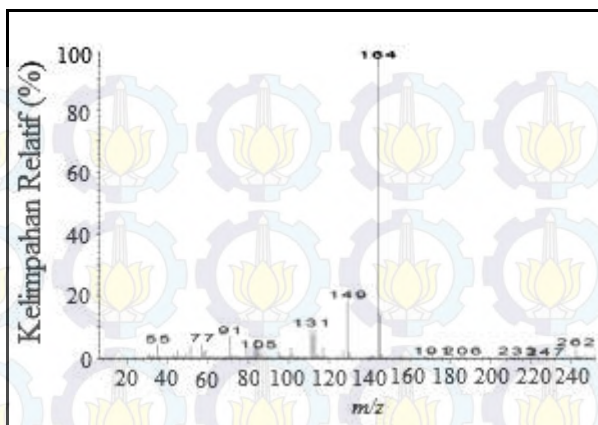
Gambar 4.18 Hasil pemurnian sintesis 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat(**8**) dengan KLT

Analisis hasil sintesis dengan Kromatografi Gas Spektrometer Massa memberikan kromatogram hasil sintesis seperti yang dapat dilihat pada Gambar 4.19. Kromatogram menunjukkan puncak utama dengan waktu retensi 11,32 menit (luas area 91,54%), dengan spektrum massa dapat dilihat pada Gambar 4.20 menunjukkan puncak ion molekul pada  $m/z$  262 yang sesuai dengan massa relatif 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**). Fragmentasi 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) dapat dilihat pada Gambar 4.21. Pelepaskan radikal metil dari ion

molekul dihasilkan kation dengan  $m/z$  247, sedangkan pelepasan butena dihasilkan fragmen dengan  $m/z$  206. Pelepasan heks-2-enal dari ion molekul dihasilkan radikal kation eugenol dengan puncak pada  $m/z$  164 yang merupakan puncak dasar (*base peak*) spektrum, dan pelepasan heksena terbentuk fragmen dengan  $m/z$  192. Fragmen dengan  $m/z$  164 melepas radikal metoksi dan gas hidrogen sehingga terbentuk kation dengan  $m/z$  133 dan  $m/z$  131, pelepasan radikal metil diperoleh kation dengan  $m/z$  149. Pelepasan berturut-turut formaldehida dan asetilena dari radikal kation eugenol masing-masing dihasilkan fragmen dengan puncak  $m/z$  134 dan  $m/z$  108. Fragmen dengan  $m/z$  108 selanjutnya radikal hidroksi sehingga terbentuk kation dengan puncak pada  $m/z$  91. Kation dengan  $m/z$  91 melepaskan propena sehingga terbentuk kation dengan  $m/z$  51.



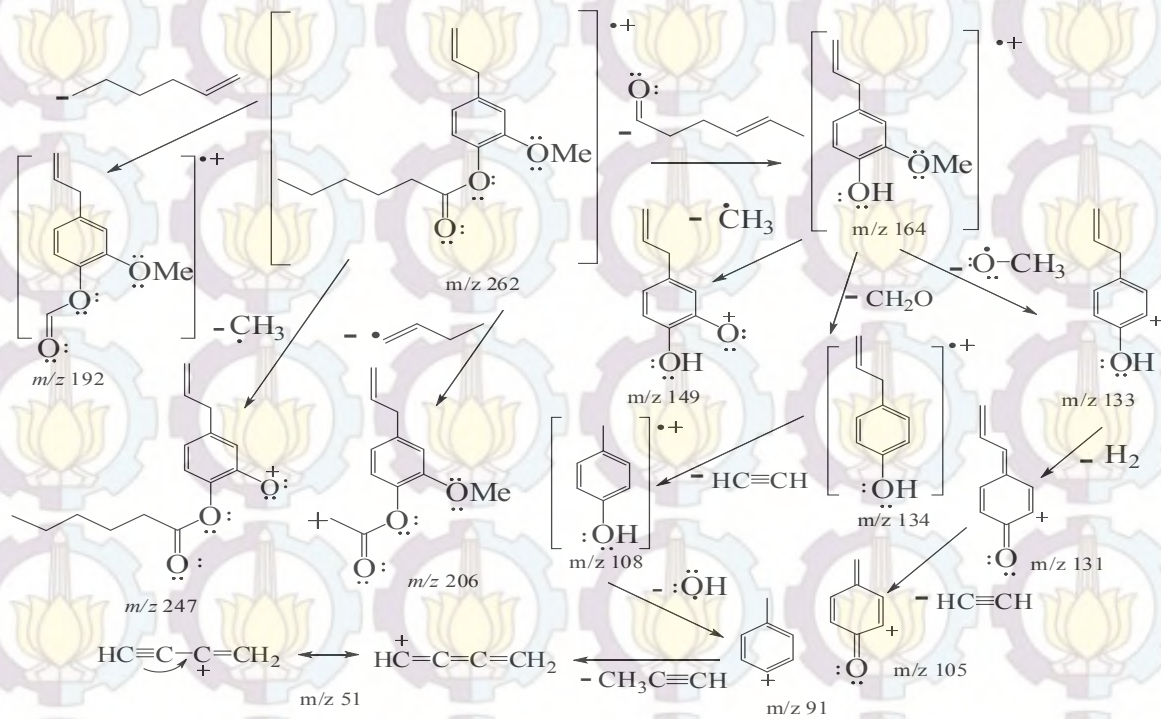
Gambar 4.19 Kromatogram 2-metoksi-4(2-propen-1-il)fenil heksanoat (**8**) hasil sintesis. Kondisi analisis : Hewlett-Packard HP 6890 GC; kolom HP-5MS, program suhu oven 50°C (selama 1 menit), 50-220°C (10°C/menit)



Gambar 4.20 Spektrum massa 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) hasil sintesis

Identifikasi 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) (dalam  $\text{CDCl}_3$ ) dengan spektrometer NMR dengan TMS sebagai standar memberikan spektrum  $^1\text{H}$ -NMR yang menunjukkan sepuluh sinyal dengan perbandingan integrasi 3 : 4 : 2 : 2 : 2 : 3 : 2 : 1 : 2 : 1 dapat dilihat pada Gambar 4.22. Sinyal pentet pada pergeseran kimia 0,87 ppm merupakan sinyal dari tiga proton gugus metil dari gugus heksanoil yang dikopling proton metin tetangga yang memberikan sinyal multiplet pada pergeseran kimia 1,27-1,34 ppm, sinyal pentet pada pergeseran kimia 1,65-1,72 ppm, dan sinyal triplet pada pergeseran kimia 2,46-2,50 ppm, sinyal doublet pada pergeseran kimia 3,30 ppm merupakan sinyal dari dua proton metilena yang tersubstitusi cincin benzena, sinyal singlet pada pergeseran kimia 3,72 ppm merupakan sinyal dari tiga proton gugus metoksi, sinyal multiplet pada pergeseran kimia 4,99-5,02 ppm merupakan sinyal dari dua proton gugus metilena yang berikatan rangkap pada gugus alilil. Sinyal multiplet pada pergeseran kimia 5,82-5,93 ppm merupakan sinyal proton gugus metin dari gugus alilil, sedangkan dua proton aromatik





Gambar 4.21 Fragmentasi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (8)

memberikan sinyal multiplet pada pergeseran kimia 6,60-6,70 ppm dan satu proton aromatik memberikan sinyal pada pergeseran kimia 6,89 ppm. Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) (dalam  $\text{CDCl}_3$ ) menunjukkan enam belas sinyal seperti terlihat pada Gambar 4.23. Sinyal pada pergeseran kimia 14,08; 22,45; 22,84; 31,32; dan 34,11 ppm merupakan sinyal lima karbon gugus heksanoil. Sinyal pada pergeseran kimia 55,84 ppm merupakan sinyal karbon gugus metoksi. Karbon-karbon gugus alil memberikan sinyal pada pergeseran 40,19 ppm untuk metilena yang tersubstitusi cincin benzena, sinyal pada pergeseran kimia 116,20 dan 137,18 ppm masing-masing merupakan sinyal karbon metilena dan metin yang berikatan rangkap pada gugus alil. Karbon-karbon aromatik memberikan sinyal pada pergeseran kimia 112,74 120,73; 122,61; 138,11; 138,93; 150,97 ppm; sedangkan karbon karbonil memberikan sinyal pada pergeseran kimia 172,17 ppm.

Reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) (154  $\mu\text{L}$ , 1,00 mmol), heksanoil klorida (2,00 mmol), 4-dimetilaminopiridin (0,25 gram, 2,00 mmol) dalam diklorometana (2 ml) pada suhu kamar dengan demikian menghasilkan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) berupa cairan jernih sebanyak 0,2015 gram atau dengan rendemen 77%. Mekanisme pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) disarankan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.24. Adisi 4-dimetilaminopiridin pada karbon dari gugus karbonil heksanoil klorida diperoleh hasil adisi yang disertai dengan pembentukan gugus karbonil dan pelepasan ion klorida sebagai gugus pergi sehingga terbentuk 4-dimetilaminopiridinium isobutanoat. 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (**1**) sebagai nukleofil kemudian menyerang 4-dimetilaminopiridinium heksanoat dengan mekanisme adisi-eliminasi terbentuk 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (**8**) dengan hasil samping berupa 4-dimetilaminopiridinium klorida. Perbandingan data  $^1\text{H}$  dan  $^{13}\text{C}$  NMR ketiga hasil sintesis masing-masing dapat dilihat pada Tabel 4.1 dan Tabel 4.2.



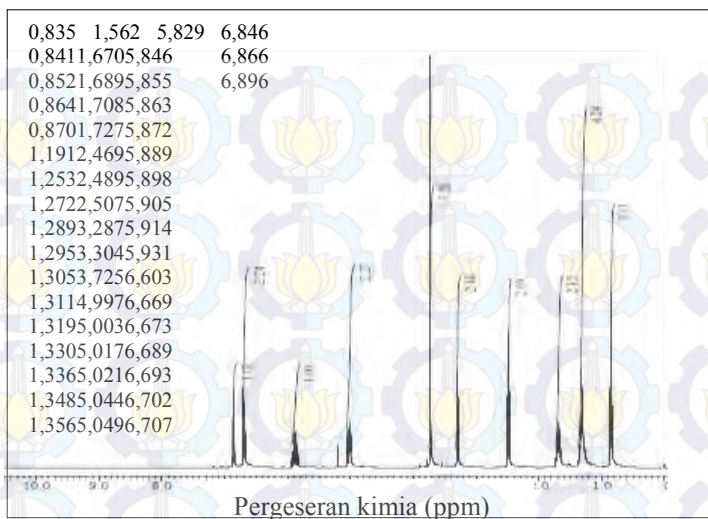
Tabel 4.1 Perbandingan data  $^1\text{H}$  NMR ketiga ester (**6**, **7**, **8**)

PROTON	Ester( <b>6</b> )	Ester( <b>7</b> )	Ester( <b>8</b> )
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CO}$	1,33 (d, 6H)	-	-
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CO}$	2,80 (sept, 2H)	-	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	1,07 (t, 3H)	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	1,76 (seks, 2H)	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	2,57 (t, 2H)	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	0,87 (s, 3H)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	1,25 (m, 4H)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	1,25 (m, 4H)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	1,65 (p, 2H)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	2,47 (t, 2H)
$-\text{OCH}_3$	3,79 (s, 3H)	3,81 (s, 3H)	3,72 (s, 3H)
$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	5,12 (m, 2H)	5,12 (m, 2H)	5,04 (m, 2H)
$\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	5,92 (m, 1H)	5,97 (m, 1H)	5,93 (m, 1H)
$-\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2$	3,38 (d, 2H)	3,38 (d, 2H)	3,30 (d, 2H)
Ar H	6,75 (m, 3H)	6,79 (m, 3H)	6,70 (m, 3H)

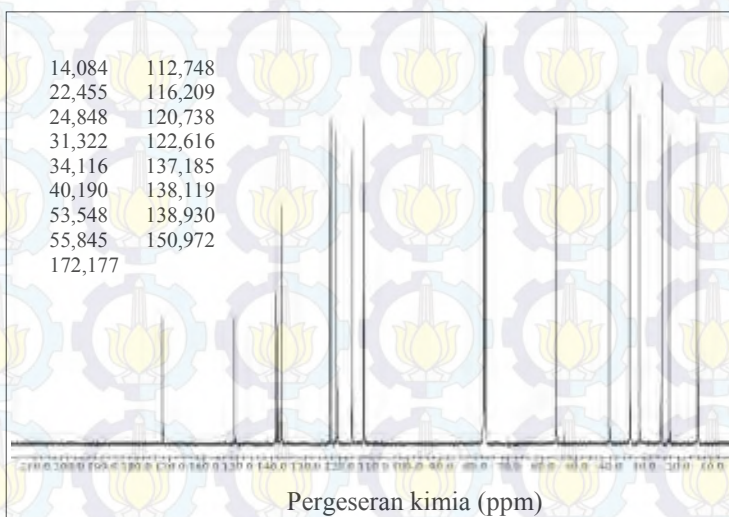


Tabel 4.2 Perbandingan data  $^{13}\text{C}$  NMR ketiga ester (**6**, **7**, **8**)

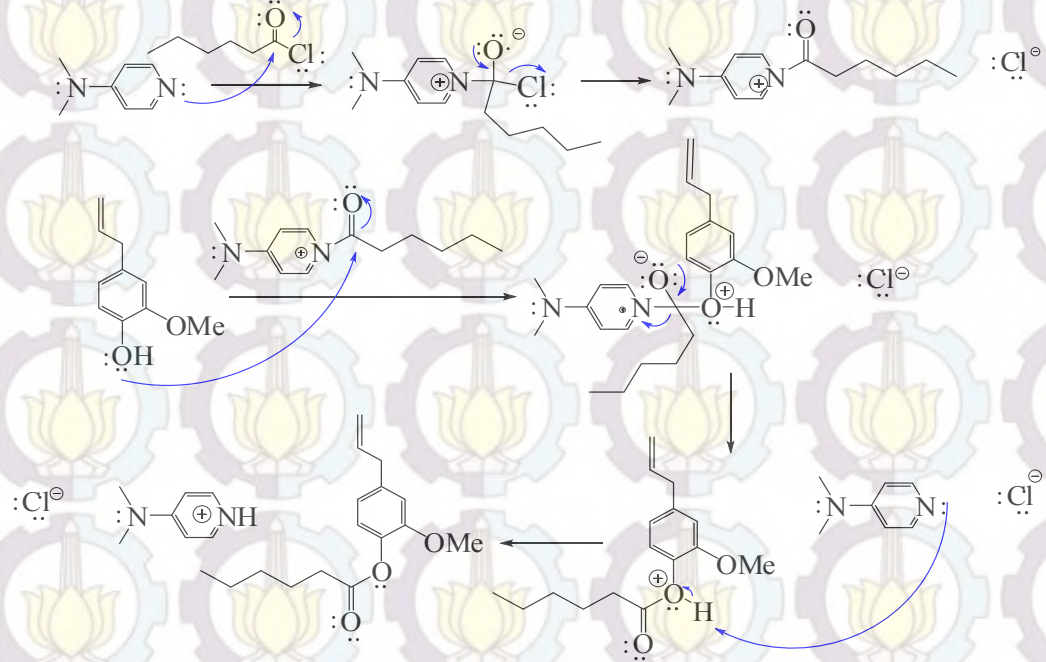
KARBON	Ester ( <b>6</b> )	Ester ( <b>7</b> )	Ester( <b>8</b> )
$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CO}$	19,19	-	-
$(\text{CH}_3)_2\text{-}\underline{\text{CH}}\text{-CO}$	34,11	-	-
$\underline{\text{CH}}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	13,74	-
$\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	18,74	-
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-CO-}$	-	36,06	-
$\underline{\text{CH}}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	14,08
$\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	22,45
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	22,84
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-CH}_2\text{-CO-}$	-	-	31,32
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}_2\text{-CO-}$	-	-	34,11
$-\text{OCH}_3$	55,97	55,92	55,84
$\text{CH}_2\text{-CH=}\underline{\text{CH}}_2$	116,26	116,22	116,20
$\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{CH}}\text{=CH}_2$	137,25	137,24	137,18
$\underline{\text{CH}}_2\text{-CH=CH}_2$	40,22	40,25	40,19
Ar CH	112,88; 120,79; 122,60	112,85; 120,80; 122,68	112,74; 120,73; 122,61
Ar C	138,35; 138,88; 151,09	138,21; 138,99; 151,04	138,11; 138,93; 150,97
CO	175,54	172,03	172,17



Gambar 4.22 Spektrum  $^1\text{H}$ -NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) hasil sintesis



Gambar 4.23 Spektrum  $^{13}\text{C}$ -NMR 2-metoksi-4(2-propen-1-il)-fenil heksanoat (**8**) hasil sintesis



Gambar 4.24 Mekanisme pembentukan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (**8**)



## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Analog pewangi komersial Isobutavan® (5) berupa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat (6) berhasil disintesis dengan rendemen 80% dari reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1) dengan isobutiril klorida dan 4-dimetilaminopiridina pada suhu kamar. Homolog 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil asetat (2) berupa 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil butanoat (7) dan 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil heksanoat (8) masing-masing juga berhasil disintesis melalui reaksi 2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenol (1) dan 4-dimetilpiridina dengan butiril klorida dan heksanoil klorida pada suhu kamar dengan rendemen masing-masing 90 dan 77%.

#### **5.2 Saran**

Uji sensori hasil sintesis (6-8) oleh panelis terlatih dan kajian lebih lanjut pemanfaatan ketiga ester (6-8).

## DAFTAR PUSTAKA

- Alma, M.H., Ertas, M., S., Kollmannsberger. (2007) Chemical Composition and Content of Essential Oil from The Bud of Cultivated Turkish Clove (*Syzygium aromaticum* L.). *Bio Resource* **2**(2): 265-269.
- Bhuiyan, M., Begum, J., Nandi N., Akter, F. (2010) Constituents of the Essential Oil from Leaves and Buds of Cloves (*Syzygium aromaticum* L.). *African Journal of Plant Science* **4**(6): 451-454.
- Bresnick, S. (2003) Intisari Kimia Organik. Terjemahan Hadian Kotong. Hipraketes. Jakarta.
- Bulan, R. (2004). *Reaksi asetilasi eugenol dan oksidasi metiliseugenol*. Program Studi Teknik Kimia, Universitas Sumatra Utara. <http://respositori.usu.ac.id> (diakses 20 Desember 2014).
- Dalimartha, S. (2006) Atlas Tumbuhan Obat Indonesia Jilid 2. Trubus Agriwidya. Jakarta.
- Guenther, E. (1990) Minyak Atsiri Jilid IV B. Penerjemah: UI Press. Jakarta.
- Horchani, Habib., Salem, Nadia., Zarai, Zied., Sayari, Adel., Gargouri, Youssef., Chabouni, Moncef. (2010) Enzymatic synthesis of eugenol benzoate by immobilized *Staphylococcus aureus* lipase : Optimization using response surface methodology and determination of antioxidant activity. *Bioresource Technology*. 101, 2809-2817.
- Jivoretz, L. (2010) Medicinal Value of Clove University of Vienna. <http://herbication.com> (diakses 2 Desember 2014).



Kardinan, A. (2005) Tanaman Penghasil Minyak Atsiri. Agromedia Pustaka. Jakarta.

Ketaren, S. (1988) Pengantar Teknologi Minyak Atsiri. Balai Pustaka. Jakarta.

Mustikarini, S. (2007) *Sintesis ionofor 5-kloro-2-4-2-trihidroksiazobenzena dan studi infregnasi resin kopoli (Eugenol DVB) dengan ionofor*. Skripsi Jurusan Kimia FMIPA. Universitas Sebelas Maret. Surakarta.

Nurdjanah, N. (2004). *Disversifikasi penggunaan cengkeh*. Nutritiondata. <http://nutritiondata.self.com> (diakses 5 Januari 2015).

Ogata, M., M. Hoshi, S., Mangala, T., Endo. (2000) Antioxidant Activity of Eugenol and Related Monomeric and Dimeric Compounds. *Chemical Pharaeautical and. Bulletin* **48(8)**: 1467-1469.

Pramod, K., Ansari, S.H., J, Ali. (2010) Eugenol a Natural Compound with Versatile Pharmacological Action. *Natural Product Communcial* **5(8)**: 1999-2006.

Rismunandar, F.B., Paimin. (2001) Kayu Manis Budidaya dan Pengolahan. penebar Swadaya. Jakarta.

Sadeghian, H., Seyedi, S.M., Saberi, M.R., Arghiani, Z., Riazi, M. (2008) Design and synthesis of eugenol derivatives, as potent 15-lypoxigenase inhibitors. *Bioorg. Med Chem.* **16**, 890-901.

Sastrohamidjojo, H. (2004). Kimia Minyak Atsiri. UGM Press. Yogyakarta.

Sediawan, Wahyudi (2003) Peningkatan Recovery Isolasi Eugenol dari Minyak Daun Cengkeh dengan Penggunaan NaOH berlebih dan Solven Organik n-heksana. UGM. Yogyakarta.

Sudjadi. (1998) Metode Pemisahan. Kanisus. Yogyakarta.

Vogel, A. I. (1989). Textbook of Practical Organic Chemistry edisi kelima. Longman group. London.

Wibowo, W., Suwarso, W.P., Utari, T., Purwaningsih, H. (2002) Aplikasi Reaksi Katalis Heterogen untuk Pembuatan Vanili Sintetik dari Eugenol Minyak Cengkeh. *Makara Sains* **6**(3): 142-148.

Windholz, M. (1983). *The merk index, an encyclopedia of chemical, drugs and biological*. New York : Merck & Co. Inc.

Wiratno. (2009) Cengkih Berpotensi sebagai Pestisida Nabati. *Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian*.

## LAMPIRAN A

### SKEMA KERJA

#### Sintesis 2-metoksi-4-(propen-1-il)-fenilisobutanoat (6)

Eugenol (1 mmol; 154,0  $\mu$ l)

- Dilarutkan dalam diklorometana (2 ml)
- Ditambah 4-dimetilaminopiridin (2 mmol, 0,25 gram)
- Ditambah tetes demi tetes isobutiril klorida (2 mmol, 206,0  $\mu$ l)
- Diaduk pada suhu kamar (reaksi dipantau dengan KLT)
- Dimasukkan corong pisah ketika reaksi telah selesai
- Ditambah 25 ml diklorometana dan dicuci dengan aquades (25 ml)

Fasa organik

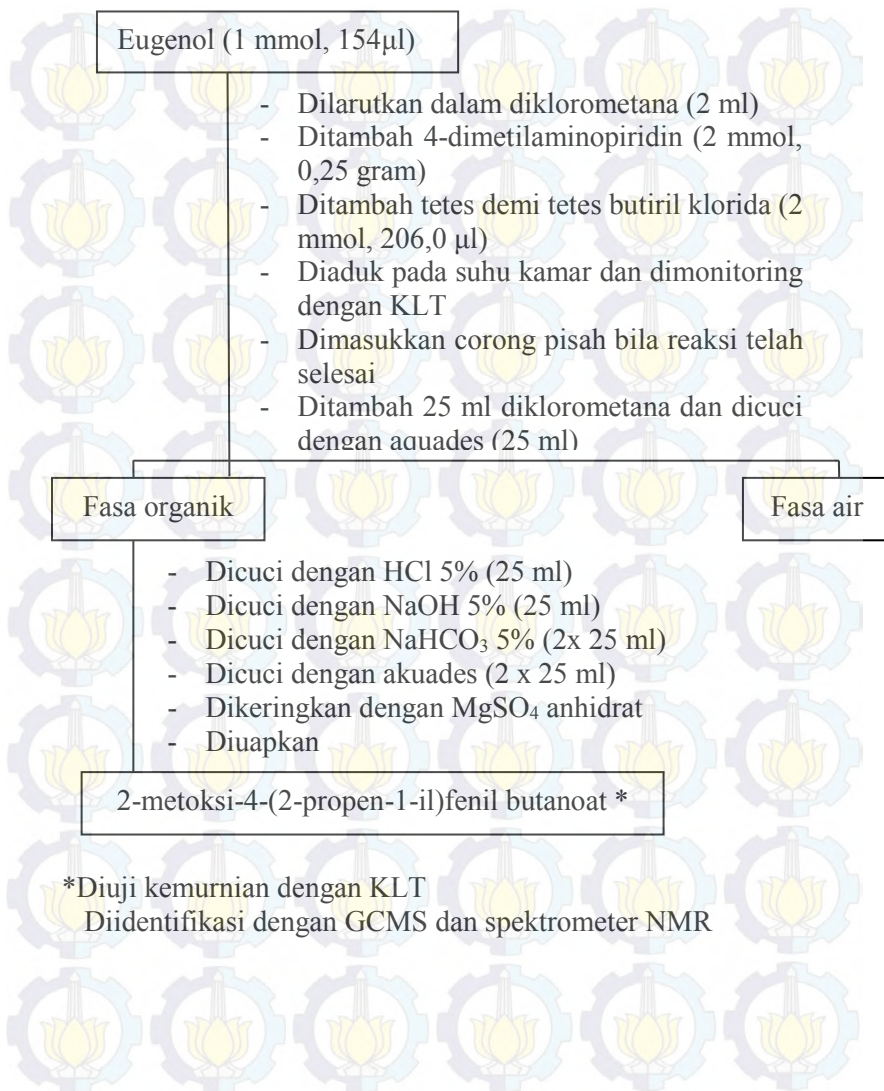
Fasa air

- Dicuci dengan HCl 5% (25 ml)
- Dicuci dengan NaOH 5% (25 ml)
- Dicuci dengan NaHCO<sub>3</sub> 5% (2x 25 ml)
- Dicuci dengan aquades (2 x 25 ml)
- Dikeringkan dengan MgSO<sub>4</sub> anhidrat
- Diuapkan

2-metoksi-4-(2-propen-1-il)fenil isobutanoat \*

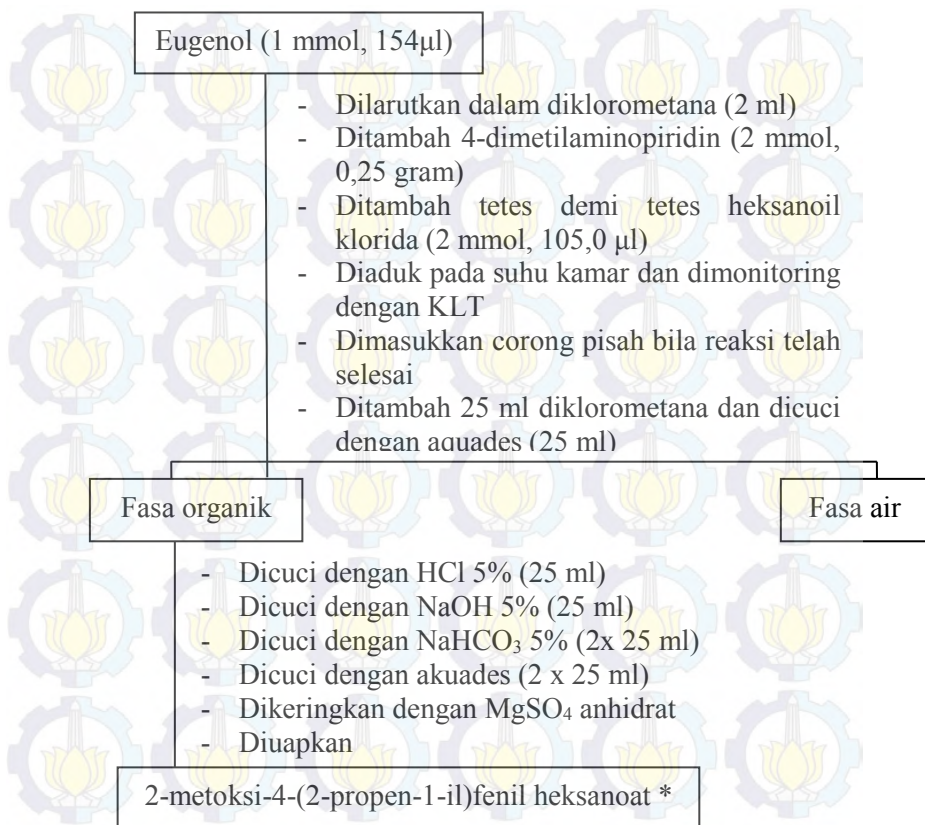
\*Diuji kemurnian dengan KLT  
Diidentifikasi dengan GCMS dan spektrometer NMR

## Sintesis 2-metoksi-4-(propen-1-il)-fenil butanoat (7)





## Sintesis 2-metoksi-4-(propen-1-il)-fenil heksanoat (8)



\*Diuji kemurnian dengan KLT  
Diidentifikasi dengan GCMS dan spektrometer NMR



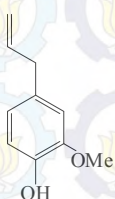
## LAMPIRAN B

### PERHITUNGAN

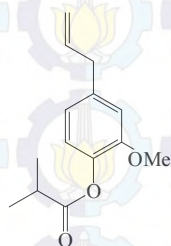
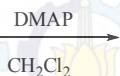
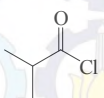
**Perhitungan  
isobutanoat (6)**

**Rendemen**

**2-metoksi-4-(propen-1-il)-fenil**



**(1)**



**(8)**

Mol eugenol

= 1 mmol

Mr eugenol

= 154 gram/mol

Volume eugenol

= 154  $\mu$ l

Mol isobutiril klorida

= 2 mmol

Mr isobutiril klorida

= 106,55 gram/mol

Volume isobutiril klorida

= 206  $\mu$ l

Mol DMAP

= 2 mmol

Mr DMAP

= 122,50 gram/mol

Massa DMAP

= 0,25 gram

Mol ester (6)

= 1 mmol

Mr ester (6)

= 234,29 g/mol

Massa ester (6) teoritis

= 0,23429 g

Massa ester (6) yang diperoleh

= 0,1873 g

Rendemen ester (6)

$$= \frac{\text{Massa eksperimen}}{\text{Massa teoritis}} \times 100 \%$$

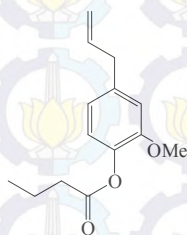
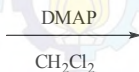
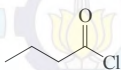
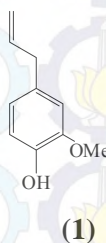
$$= \frac{0,1873 \text{ g}}{0,23429 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$= 80\%$$

**Perhitungan  
butanoat (7)**

**Rendemen**

**2-metoksi-4-(propen-1-il)-fenil**



Mol eugenol

= 1 mmol

Mr eugenol

= 154 gram/mol

Volume eugenol

= 154  $\mu$ l

Mol butiril klorida

= 2 mmol

Mr butiril klorida

= 106,55 gram/mol

Mol DMAP

= 2 mmol

Mr DMAP

= 122,50 gram/mol

Massa DMAP

= 0,25 gram

Mol ester (6)

= 1 mmol

Mr ester (6)

= 234,29 g/mol

Massa ester (6) teoritis = 0,23429 g

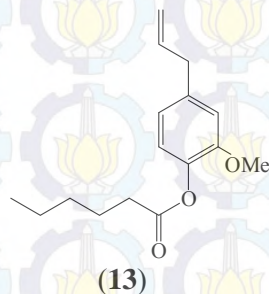
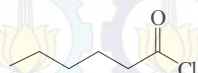
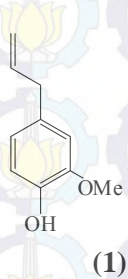
Massa ester (6) yang diperoleh = 0,2131 g

$$\begin{aligned}\text{Rendemen ester (6)} &= \frac{\text{Massa eksperimen}}{\text{Massa teoritis}} \times 100 \% \\ &= \frac{0,2107 \text{ g}}{0,23429 \text{ g}} \times 100 \% \\ &= 90\%\end{aligned}$$

**Perhitungan  
heksanoat (8)**

**Rendemen**

**2-metoksi-4-(propen-1-il)-fenil**



Mol eugenol = 1 mmol

Mr eugenol = 154 gram/mol

Volume eugenol = 154  $\mu\text{l}$

Mol heksanoil klorida = 2 mmol

Mr heksanoil klorida = 134 gram/mol

Mol DMAP = 2 mmol

Mr DMAP = 122,50 gram/mol

Massa DMAP = 0,25 gram

Mol ester (6) = 1 mmol

Mr ester (6) = 262,34g/mol

Massa ester (6) teoritis = 0,26234 g

Massa ester (6) yang diperoleh = 0,2015 g

Rendemen ester (6) =  $\frac{\text{Massa eksperimen}}{\text{Massa teoritis}} \times 100 \%$

Massa teoritis

$$= \frac{0,2015 \text{ g}}{0,26234 \text{ g}} \times 100 \%$$

$$= 77\%$$



## BIODATA PENULIS



### **Riris Rachmayanti,**

dilahirkan di Surabaya pada tanggal 10 Oktober 1992 merupakan anak kedua dari pasangan Suratman dan Supiyati. Pendidikan formal yang tempuhnya dimulai dari TK Ambengan Batu, SDN Ketabang 5 Surabaya, SMPN 2 Surabaya, SMAN 1 Surabaya, dan diakhiri dengan pendidikan tinggi S1 di Jurusan Kimia FMIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya pada tahun 2010 melalui jalur SNMPTN dengan NRP 1410100072.

Di Jurusan Kimia, Penulis mengambil bidang minat Kimia Bahan Alam dan Sintesis dibawah bimbingan Prof. Dr. Mardi Santoso. Selama masa perkuliahan penulis aktif di bidang organisasi mahasiswa. Tercatat pernah menjadi staff Humas Internal Himpunan Mahasiswa Kimia (HIMKA) 2011-2012 serta pernah menjadi asisten praktikum pada kuliah Kimia Organik, Sintesis Senyawa Organik, Kimia Dasar, dan Metode Pengukuran. Penulis dapat dihubungi melalui email :ririsrachmayanti.72@gmail.com atau 085606532563.